Rok II. wrzesień 1938 Nr 9

PRZEGLĄD CHEMICZNY

organ

Związku Inżynierów Chemików R. P.

oraz

Polskiego Towarzystwa Chemicznego
i Związku Chemików Polskich

Zebranie dyskusyjne Sekcji Przem. Nieorg. Z. I. Ch.

„W sprawie zaopatrzenia kraju w siarkę i jej związki nieorganiczne na tle polskich warunków surowcowych"

w Warszawie 13. VI. 1938 r.

Na program Zebrania, która odbyło się w audytorium Technologii Nieorganicznej Politechniki Warszawskiej złożyło się 18 kilkunastominutowych referatów oraz obszerna dyskusja.

Zebranie zagaił wiceprzewodniczący Sekcji, inż. J. Z. Zaleski, witając licznie przybyłych przedstawicieli zakładów naukowych, badawczych i przemysłowych oraz kolegów (ok. 80 osób). Z kolei podziękował wszystkim prelegentom za podjęcie się opracowania wyszczególnionych w programie referatów w dobrze zrozumianym interesie rodzimego przemysłu, oraz zebranym uczestnikom za przybycie. Mówca podkreśla, że obecność znacznej liczby osób świadczy o celowości tego rodzaju zebrań i aktualności zakreślonego programu. Na Przewodniczącego Zebrania proponuje J. M. Pana Rektora Prof. dr J. Zawadzkiego, co zostało przyjęte przez aklamację.

Rektor Prof. J. Zawadzki po podziękowaniu za wybór i powołaniu Prezydium podaje cały szereg uwag na temat zagadnień, które będą poruszane na zebraniu. Mówca uważa, że w chwili obecnej Polska posiada nadprodukcję kwasu siarkowego, ale z drugiej znów strony sytuacja obecna, charakteryzująca się skupieniem znacznej części produkcji kwasu siarkowego i innych związków siarki na Górnym Śląsku jest dla kraju niekorzystna. Poza tym zwraca się do zebranych, by w obradach starano się wziąć pod uwagę warunki gospodarczo-ekonomiczne tego przemysłu, które to w ciągu ostatnich 20 lat ulegały stopniowo ciągłym zmianom.

J. ZAWADZKI i S. BRETSZNAJDER
(Warszawa)

Współczesne metody produkcji kwasu siarkowego i siarki

Kwas siarkowy jest po dawnemu jednym z podstawowych półproduktów. Wysokie cyfry produkcji światowej:

13 100 000	ton	w r.	1929
12 500 000	„	„	1934
13 800 000	„	„	1935
15 100 000	„	„	1936

mogą być miarą znaczenia kwasu siarkowego dla przemysłu chemicznego, w szczególności dla przemysłu nawozów sztucznych (superfosfat, siarczan amonu), dla nafciarstwa, metalurgii, soli itp.

Od szeregu lat można zauważyć dążenia do zastąpienia w pewnych działach produkcji kwasu siarkowego innymi związkami; można tu zanoto-

wać wytwarzanie nawozów fosforowych bez H_2SO_4 (np. supertomasyna) różnych nawozów azotowych, jak saletra wapniowa, saletrzak, nitrofos itp., mających zastąpić siarczan amonu, otrzymywanie kwasu fosforowego bądź drogą elektrotermiczną, bądź drogą rokładu fosforytów HNO_3 (zamiast H_2SO_4), wreszcie nowe metody oczyszczania produktów naftowych bez H_2SO_4. Jak widać ze statystyki wpływ tych czynników na rozmiar produkcji H_2SO_4 jest minimalny.

Przemysł polski H_2SO_4 znajduje się w warunkach nieco różnych od przemysłu innych państw, u nas główna część produkcji H_2SO_4 przypada na huty cynkowe, gdzie cynk jest produktem głównym, H_2SO_4 produktem ubocznym.

Związanie produkcji kwasu siarkowego z produkcją cynku i uzależnienie jej od koniuktury na cynk może stwarzać trudności. Przemysł cynkowy nie może być jedynym producentem kwasu siarkowego w Polsce, zapotrzebowanie bowiem na cynk i H_2SO_4 nie rozwija się równolegle. Poza tym budowa na Śląsku zakładów wytwarzających tlenek cynku z rud ubogich w piecach obrotowych (Walzverfahren Kruppa) bez równoczesnego wytwarzania H_2SO_4 również ogranicza rolę przemysłu cynkowego w przemyśle kwasu siarkowego.

Z tych powodów jest gospodarczo uzasadnione powstawanie fabryk kwasu siarkowego z pirytu, przerabiających obecnie surowce krajowe, których eksploatację zapoczątkowała kopalnia Sztaszic, poza tym szczególnie w latach ubiegłych piryty zagraniczne. Również markazyt otrzymywany ubocznie przy flotacji blendy cynkowej jest dorywczo przerabiany.

Langbeinit zawierający $MgSO_4$ oraz niewielkie złoża zawierające siarkę rodzimą, którą możnaby wzbogacać drogą flotacji mogą być brane pod uwagę raczej jako surowce do wytwarzania siarki. Siarki tej potrzeba coraz więcej (CS_2 do sztucznego jedwabiu, chlorek siarki w przemyśle kauczukowym, do gazów bojowych itp.). Istnieją poza tym sposoby otrzymywania siarki również z pirytów względnie markazytów, między innymi siarkę z pirytu wytwarza fabryka Orkle Grube.

Jako dalsze surowce do wyrobu kwasu siarkowego, szczególnie w chwilach, gdy trzeba produkować bez względu na koszty, mogą być brane pod uwagę gips i anhydryt; za granicą (w Niemczech Bayer w Leverkusen, we Francji St. Chamais, w Anglii Billingham) istnieje kilka fabryk produkujących H_2SO_4 i cement portlandzki z $CaSO_4$.

Ponieważ posiadamy bardzo bogate złoża gipsu w wielu miejscach kraju, zagadnienie wypracowania sposobu otrzymywania H_2SO_4 z gipsu było u nas od dawna aktualne. Zarówno obszerne badania nad rozkładem i redukcją $CaSO_4$ [1]), prowadzone od r. 1921 w Zakładzie Techn. Chem. Nieorg. Politechniki Warszawskiej, jak próby wstępne i próba techniczna, przeprowadzone przez Chemiczny Instytut Badawczy [2]) w 1931 r., jak też wreszcie szereg prób wykonanych w latach ostatnich w Z. T. Ch. N. w różnej skali, prowadzą do wniosku, że drogą jedynie racjonalną z punktu widzenia opłacalności procesu jest złączenie wytwarzania H_2SO_4 z fabrykacją cementu z gipsu.

Poważnym źródłem siarki jest węgiel. Jeżeli spalamy węgiel w paleniskach, uzyskujemy siarkę w gazach spalinowych w postaci SO_2 bardzo rozcieńczonego. Dotychczas nie opłaca się znanymi sposobami odzyskiwać tę siarkę, aczkolwiek można zanotować bardzo ciekawe prace nad wymywaniem SO_2 ze spalin i przerabianiem na H_2SO_4 drogą utleniania w roztworze w obecności jonów $Mn^{\cdot\cdot}$ jako katalizatora. Podobno w instalacjach półtechnicznych w (Sowietach) uzyskano dobre wyniki.

Usuwanie siarki z gazu świetlnego i gazu koksowniczego, generatorowego itp. jest na razie znacznie ważniejszym zagadnieniem. Poza powszechnie znanymi sposobami suchymi, polegającymi na zastosowaniu masy czyszczącej z wodorotlenkiem żelaza (skrzynia lub nowsze — wieże mające na celu zmniejszenie potrzebnej przestrzeni i obniżenie kosztów inwestycyjnych) oraz poza oczyszczaniem za pomocą adsorpcji węglem aktywowanym w połączeniu z ługowaniem siarczkiem amonu istnieje wiele sposobów mokrych, w których wypłukuje się związki siarki z gazu za pomocą odpowiednich rozpuszczalników, następnie otrzymując siarkę jako taką.

Dawniej opracowane metody omawiał w swoim czasie na łamach Przemysłu Chemicznego doc. dr Wasilewski. Spośród sposobów nowszych wymienić należy: „Thylox" — usuwanie H_2S alkalicznym roztworem związków As oraz sposoby opracowane przez I. G. „Alkazidverfahren"[3]) — wymywanie

---

[1]) J. Zawadzki i współpracownicy — Bretsznajder, Konarzewski, Kossak, Kowalczewski, Lichtenstein, Morgenstern, Narbutt, Sibera, Syryczyński, Szymankiewicz, Wachstejński, Żeromski: Przemysł Chemiczny 6,235 (1921) Roczniki Chemii 5,488 (1925); 6,236 (1926); 8,358 (1928); 10,501 (1930); 10,715 (1930); 12,457 (1932); Przemysł Chemiczny 18,668 (1934).

J. Zawadzki: Zts. anorg. allgem. Chem. 205,180 (1932); S. Bretsznajder, Roczniki Chemii 12,457 (1932).

[2]) L. Wasilewski, J. Zaleski, A. Kaczorowski i W. Bądzyński, Przemysł Chemiczny 18,633 (1934).

[3]) Patrz „Przegląd Literatury" Red.

roztworami soli aminokwasów [1]), „Katasulfverfahren" — sposób oparty na reakcji: $(NH_4)_2SO_3 + 2(NH_4)HSO_3 = 2(NH_4)_2SO_4 + S + H_2O$.

Otrzymuje się tu siarczan amonu i siarkę.

Według tych sposobów pracują już duże instalacje przemysłowe. Zaznaczyć należy, że własności siarki otrzymywanej różnymi metodami, rozróżniającej się przede wszyskim stopniem dyspersji (rozdrobnienia), mogą się znacznie różnić, co z punktu widzenia zastosowania do tych czy innych celów może mieć duże znaczenie.

Pierwszym stadium w produkcji H_2SO_4 z S, siarczków, gipsu itp. jest wytwarzanie SO_2. Brak czasu nie pozwala na zastanawianie się nad postępami w metodach prażenia np. blendy cynkowej; kto miał sposobność widzieć jak w przeciągu ostatnich lat 20 zmieniła się praca na Śląsku (zmierzch nie tylko dawnych Brownów, Savelberg'ów, lecz tak optycznie imponujących Hegelerów), zdaje sobie sprawę z postępu w tej dziedzinie! Analiza procesu prażenia: dopuszczanie powietrza tam, gdzie one jest potrzebne (pomaga a nie szkodzi) i regulacja odpowiednia temperatur, rozbicie procesu na dwie fazy, aparaty Dwight-Lloyd, prażenie bez dodatkowego ogrzewania materiału drobno mielonego i rozpylonego itp., wszystkie te rzeczy przyjęły się w krótkim okresie czasu.

Przechodząc do metod produkcji H_2SO_4 należy zanotować postępujące przesunięcie z metody komorowej na korzyść metod kontaktowych. Np. Niemcy wytworzyły sposobem kontaktowym:

1929 r. — 25% całej produkcji
1935 r. — 38% „ „
1936 r. — 48% „ „

Ten stan rzeczy spowodowany jest po pierwsze zbrojeniami (przemysł materiałów wybuchowych zużywa stężony H_2SO_4 i oleum), po drugie wielkim postępem, jaki poczyniły metody kontaktowe. Postęp ten wyraża się w zastosowaniu kontaktów wanadowych, tańszych i mniej czułych na zatrucie od kontaktów platynowych; coprawda, w ostatnich czasach ukazał się na rynku nowy kontakt platynowy firmy Heraeus, który podobno nie ustępuje kontaktom wanadowym.

Dzięki temu iż obecnie czyszczenie gazów w metodzie kontaktowej może być mniej staranne, niż dawniej, nowe instalacje są prostsze, tańsze z punktu widzenia kosztów energii i obsługi i mogą skutecznie konkurować z kwasem komorowym w dziedzinie kwasów słabych. Dalsze potanienie produkcji osiągnięto stosując wielkie jednostki kontaktowe, produkujące po 60 i więcej ton monohydratu na dobę oraz wielkie jednostki do oczyszczania gazów i do absorpcji SO_3.

Niezmiernie ciekawe prace nad tzw. „mokrą katalizą", tj. nad otrzymywaniem H_2SO_4 kontaktowego z gazów zawierających dużo pary wodnej (np. 1 mol H_2O na 1 mol SO_2) zostały uwieńczone powodzeniem; od paru lat pracują już instalacje z kontaktem wanadowym, wytwarzające H_2SO_4 z gazów mokrych, otrzymanych np. po spaleniu H_2S.

Postęp w metodach otrzymywania H_2SO_4 z użyciem tlenków azotu jako katalizatora zawdzięczamy przede wszystkim pogłębieniu naszych wiadomości o mechaniźmie reakcji w systemie komorowym. Zagadnienie to wiąże się z nowym okresem w dziedzinie chemii fizycznej. Nadzwyczaj płodnym dla postępu nauki i szybkości procesów, a ten właśnie czynnik jest bodaj najważniejszy dla technika, było zdanie sobie sprawy, że nasze równania chemiczne są tylko równaniami bilansowymi przedstawiającymi jedynie stan początkowy i stan końcowy. W rzeczywistości zaś mamy do czynienia z procesami złożonymi. By poznać to, co się naprawdę dzieje musimy głębiej wniknąć w mechanizm procesu, rozbić procesy złożone na procesy elementarne i dopiero do tych procesów elementarnych stosować równania kinetyczne, uprawniające do zgodnych z rzeczywistością wniosków.

W zastosowaniu do H_2SO_4 można tu wymienić na pierwszym miejscu prace Müllera, który odpowiednio uwypuklił rolę faz gazowej i ciekłej oraz miejsca zetknięcia faz jako środowisk poszczególnych procesów składowych reakcji sumarycznej. Z drugiej strony postępy inżynierii chemicznej wywarły swój wpływ na ujęcie naukowe i racjonalizację aparatury procesu.

Na tle tego nowego ujęcia Petersen podkreślił rolę czynnika koordynacji wielkości przestrzeni gazowej komór (przestrzeni, w której utlenia się NO na NO_2) i wielkości powierzchni zetknięcia się fazy gazowej z ciekłą (na której to powierzchni przebiegają procesy rozpuszczania gazów i tworzenia H_2SO_3) w zagadnieniu intensyfikacji procesu. Przyspieszenie jednego procesu składowego, podczas gdy drugi proces odbywa się bardzo powoli mija się z celem. Odpowiednio dobierając objętość przestrzeni gazowej i wielkość powierzchni zraszanej wypełnienia Petersen osiąga w swoim systemie wieżowym produkcję 30, a nawet 45 kg H_2SO_4 z 1 m^3 aparatury. Dalszą zaletą tego systemu jest możność przerabiania gazów zimnych, mokrych lub zawierających tylko niski procent SO_2 na kwas 60° Bé.

---

[1]) Roztwory te absorbują zarówno H_2S jak i CO_2, jednak w odpowiednich warunkach szybkość pochłaniania H_2S jest wielokrotnie większa od szybkości chłonięcia CO_2; dzięki temu można wydzielić H_2S zawierający tylko niewiele CO_2.

Inne próby intensyfikacji, polegające na zastosowaniu różnych aparatów z mechanicznym rozpylaniem kwasu (np. znany system Schmiedel-Klenke) zbyt mało zwracające uwagi na wspomnianą koordynację okazały się nie rentowne. Dwie fabryki polskie, które podobnych aparatów używały, zarzuciły ich stosowanie.

Próby laboratoryjne wykazały, że istnieją inne drogi do intensyfikacji systemów komorowych: Berl[1]) prowadząc swe doświadczenia pod ciśnieniem kilkunastu atmosfer uzyskiwał wydajności sięgające 3 000 kg H_2SO_4/1 m³ aparatury. Podobne doświadczenia z aparaturą półtechniczną przeprowadził w Rosji Sowieckiej Fridel. Wobec znacznych trudności ze znalezieniem odpowiednio odpornego materiału na aparatury z odprowadzeniem ciepła reakcji próby te nie zostały jeszcze zrealizowane w skali technicznej.

Z teoretycznego punktu widzenia próby Berla są ciekawe, okazuje się bowiem, że pod wysokimi ciśnieniami reakcja tworzenia się H_2SO_4 z SO_2, O_2 i H_2O w obecności tlenków azotu przebiega innymi drogami (przez inne związki pośrednie), niż się to zwyczaj przyjmuje w systemie komorowym. W tych warunkach mianowicie reakcją główną staje się zapewne reakcja, która w zwykłych warunkach procesu komorowego odgrywa tylko podrzędną rolę i jest raczej niepożądanym procesem ubocznym. Również poza granicę doświadczeń nie wyszły inne próby intensyfikacji, mianowicie zastosowanie powietrza wzbogaconego w tlen (pracuje tak podobno jedna fabryka we Włoszech) oraz zastosowanie gazów o bardzo wysokim stężeniu SO_2.

Stężanie celem uzyskania wysokoprocentowego SO_2 z gazów rozcieńczonych jest ważnym zagadnieniem nie tylko dla przemysłu H_2SO_4. Poza dawniej znanymi drogami absorpcji SO_2 w wodzie oraz adsorpcji za pomocą żelu krzemionki aktywnej, doczekały się realizacji dwie nowe metody, w których środkiem absorbującym jest bądź mieszanina ksylidyny z wodą, bądź roztwory zasadowego siarczanu glinowego.

Metody te mają szczególnie duże znaczenie dla metod otrzymywania siarki drogą redukcji gazów zawierających SO_2. Jako środek redukujący można stosować węgiel, CO, H_2, CH_4 itp. Poza reakcją główną tworzenia się siarki zachodzą też liczne reakcje uboczne, powstaje H_2S, COS, CS_2 itp. Można jednakowoż dobierając odpowiednio warunki reakcji uzyskać dobre wydajności siarki.

Otrzymywanie siarki przez redukcję SO_2 oraz otrzymywanie siarki z gipsu drogą

$$CaSO_4 \xrightarrow{\text{redukcja}} CaS \xrightarrow[H_2O + CO_2]{\text{rozkład}} H_2S \rightarrow S$$

były przedmiotem studiów, wykonanych w Zakładzie Techn. Chem. Nieorg. Politechniki Warszawskiej.

Sposób redukcji $CaSO_4$ został przy tym wypracowany w dużej skali półtechnicznej i dał dobre wyniki.

[1]) E. Berl Chem. Met. Eng. 571 (1934).

Dyr. Inż. E. TREPKA i Dyr. Inż. T. ZAMOYSKI

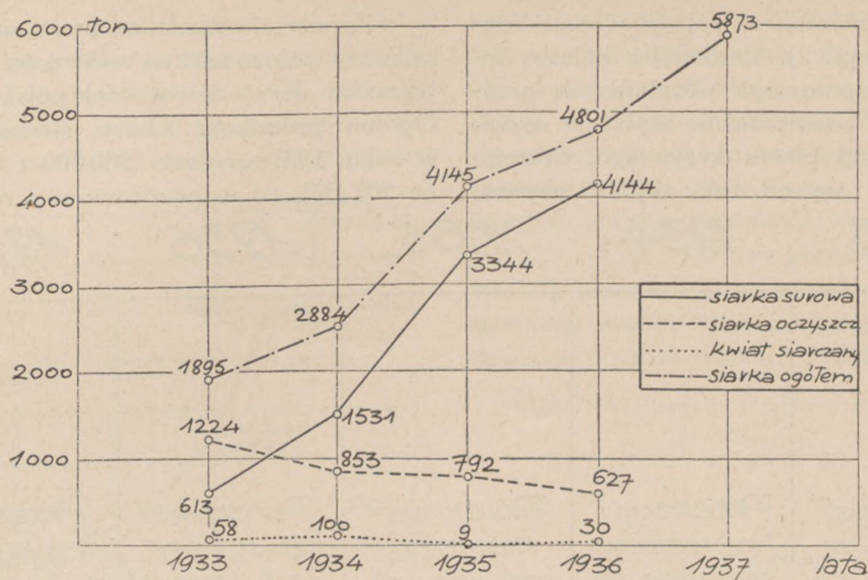
Krajowe zapotrzebowanie siarki i jej związków nieorganicznych[1])

Miarą wszechstronnego rozwoju polskiego przemysłu chemicznego, a również i innych gałęzi wytwórczości krajowej jest stale rosnące zapotrzebowanie na siarkę i jej związki, w szczególności zaś na tak poważny półprodukt, jakim jest kwas siarkowy.

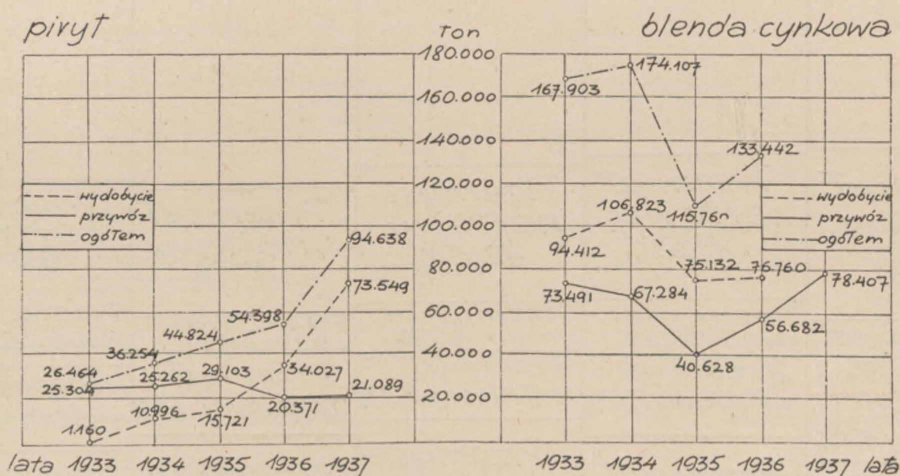
Zapotrzebowanie na siarkę będącą podstawowym surowcem w szeregu gałęzi produkcji, a więc w przemyśle sztucznych włókien, materiałów wybuchowych w przemyśle gumowym i innych — wzrosło w okresie pokryzysowym przeszło trzykrotnie i wynosiło w roku 1937 ok. 6 000 t. Siarka konsumowana w Polsce jest do obecnej chwili wyłącznie pochodzenia zagranicznego, jest jednak nadzieja, że wobec intensywnej pracy wyższych zakładów naukowych, naukowych instytutów badawczych oraz przemysłu nad wykorzystaniem krajowych złóż siarki rodzimej i innych minerałów (gipsu, langbeinitu), wreszcie nad otrzymywaniem siarki jako produktu ubocznego przy oczyszczaniu gazu koksowniczego i gazowniczego — ukaże się na rynku w niedalekiej przyszłości produkt pochodzenia krajowego.

Na wykresie ilustracyjnym przywóz siarki (rys. 1) charakterystycznym jest lekki spadek zapotrzebowania na siarkę oczyszczoną na korzyść wzrostu konsumcji surowej, co jest oczywiście dodatnim objawem z punktu widzenia gospodarczego. Jeśli przyjrzymy się zapotrzebowaniu na podstawowe surowce otrzymywania kwasu siarkowego, jakimi są piryty, markazyty, blenda cyn-

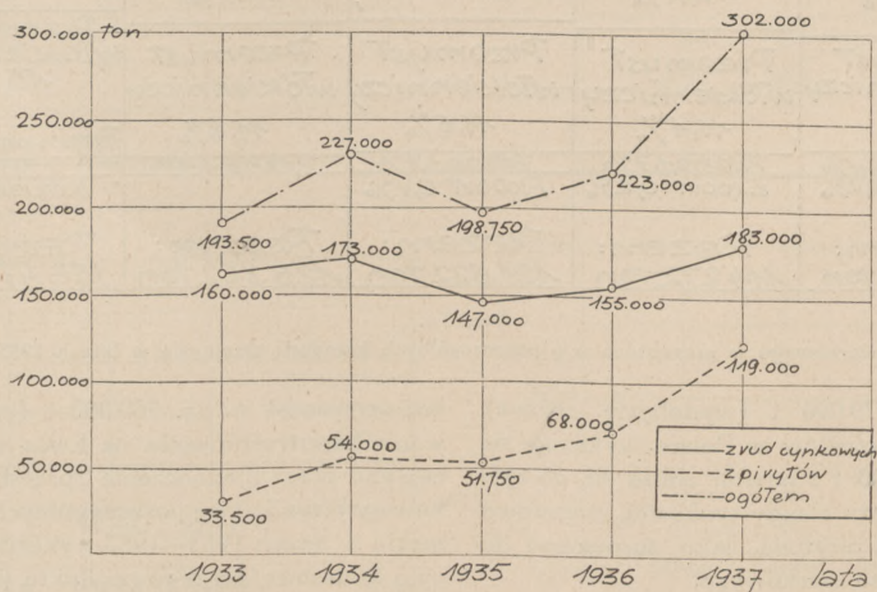
[1]) Streszczenie.



Rys. 1.
Przywóz siarki w latach 1933—1937.



Rys. 2.
Wydobycie i przywóz pirytu i blendy cynkowej.



Rys. 3.
Produkcja kwasu siarkowego (w przeliczeniu na 50° Bé)

kowa to i tu spostrzeżemy wybitny wzrost konsumcji surowców (rys. 2). Podkreślić należy dodatnie zjawisko stopniowego obniżania się przywozu pirytów przy równocześnie wybitnie rozwijającej się konsumcji pirytu krajowego, którego eksploatacja datuje się od roku 1933 i wynosi obecnie przeszło 70 000 t (wydobycie roczne). Ogólna konsumcja pirytów w Polsce wykazuje się cyfrą roczną 100 000 t i powoli zbliża się do cyfr wydobycia i przywozu blendy cynkowej, stopniowo ustępującej miejsca pirytowi, jako surowcowi do otrzymywania kwasu siarkowego.

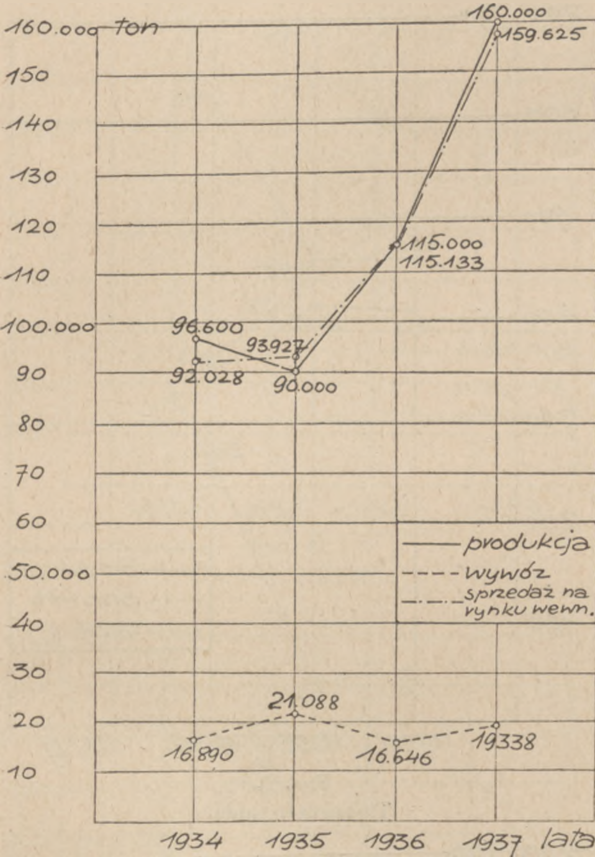
Zapotrzebowanie na kwas siarkowy, tak zasadniczy półprodukt wytwórczości chemicznej jest wyrazem dużej żywotności polskiego przemysłu. Ogólna produkcja kwasu siarkowego wyniosła w roku 1937 przeszło 300 000 t (w przeliczeniu na 50° Bé), co w porównaniu z rokiem 1933 wykazuje wzrost o ok. 100 000 t (rys. 3). Zastosowanie zapotrzebowania na kwas siarkowy (opracowane przez Zjednoczenie Sprzedaży Kwasu Siarkowego) (rys 3 a) wg poszczególnych kategorii przemysłu w latach 1933—1937 wykazuje, że dominującym konsumentem tego produktu jest p r z e m y s ł n a w o z ó w s z t u c z n y c h, zużywający ok. 50% wytwarzanego w Polsce kwasu siarkowego.

	1933	1934	1935	1936	1937
Przemysł nawozów sztucznych	47,4%	48,0%	48,9%	50,9%	50,1%
Przemysł naftowy	15,5%	13,5%	12,5%	11,6%	9,9%
Przem. mat. wyb.	6,7%	4,8%	4,7%	3,6%	6,8%
Przemysł metalowy	6,1%	7,1%	6,0%	7,4%	7,9%
Przemysł chemiczny	12,1%	13,6%	14,4%	13,3%	10,9%
Przemysł włókienniczy	9,9%	11,1%	11,6%	11,8%	13,0%
Przem. papier.					0,6%
Różne	2,1%	1,7%	1,7%	1,4%	0,8%
Export	0,2%	0,2%	0,1%		
Razem:	105.705 ton	114.272 ton	121.622 ton	125.862 ton	153.470 ton

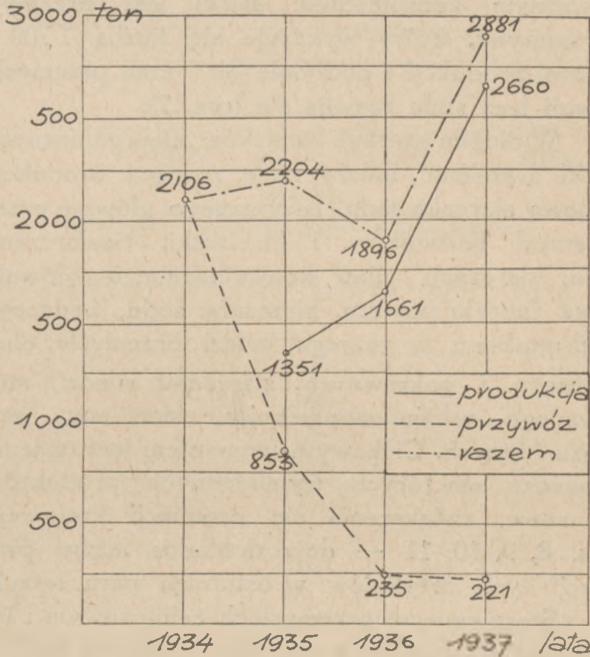
Rys. 3 a.
Zbyt kwasu siarkowego w procentach w/g poszczególnych kategorii przemysłu w latach 1933—1937 [1]).

[1]) Dane „Zjednoczenia Sprzedaży Kwasu Siarkowego".

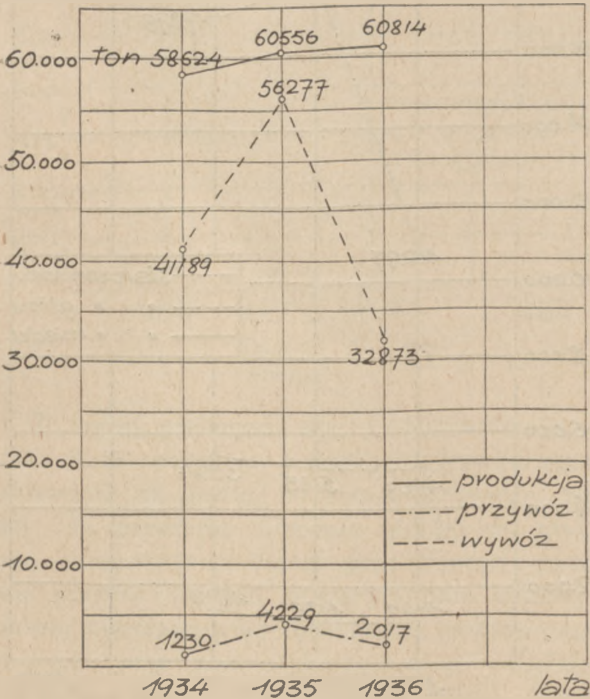
Na dalszym planie stoi przemysł naftowy, widzimy tu jednak stopniowe zmniejszanie się stosowania kwasu siarkowego do rafinacji, wobec wprowadzania innych nowoczesnych metod oczyszczania, przemysł materiałów wybuchowych, zużywający ok. 7% kwasu, przemysł metalowy, stale rozwijający się i konsumujący ok. 8% kwasu siarkowego, przemysł włókienniczy (13%) oraz szereg innych. Wybitnym wzrostem charakteryzuje się krajowe zużycie głównego konsumenta kwasu siarkowego — superfosfatów — których roczna konsumcja dochodzi obecnie do 160 000 t (rok 1937) i w porównaniu z rokiem 1934 wzrosła prawie 2 razy (rys. 4). Roczna produkcja siarczanu amonu sprzedawanego głównie na cele rolnicze wynosi obecnie 61 000 t i ma tendencję



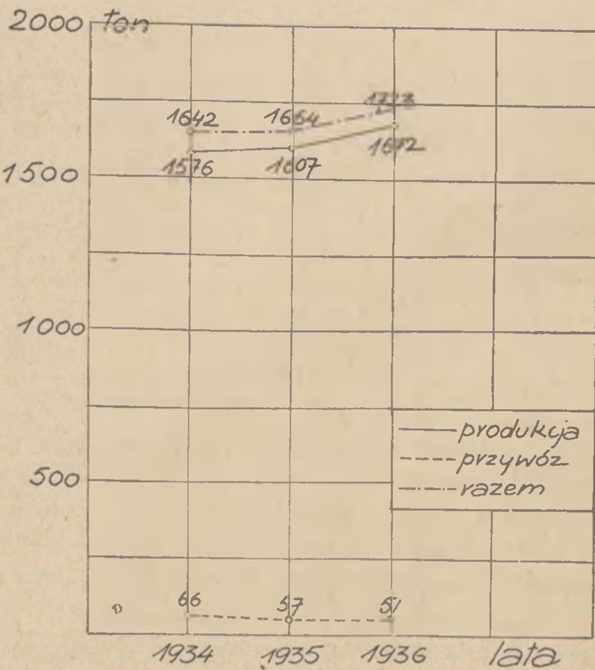
Rys. 4.
Superfosfaty w przeliczeniu na 16%-we.



Rys. 6.
Siarczek węgla.



Rys. 5.
Siarczan amonu.

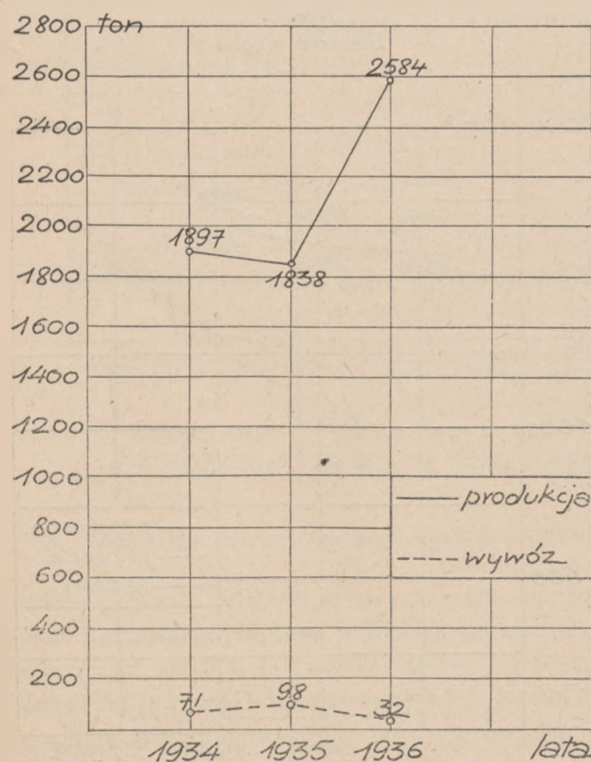


Rys. 7.
Ultramaryna.

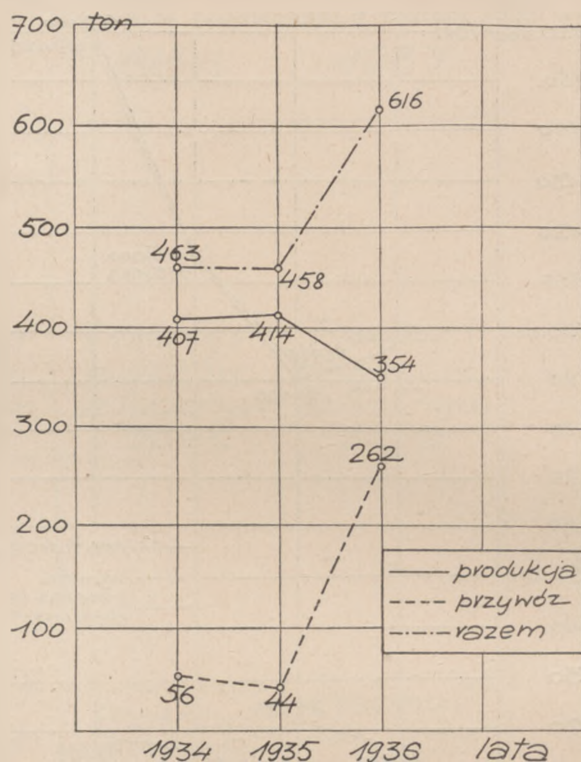
lekko rosnącą (rys. 5). Ważnym momentem w ogólnej produkcji chemicznej jest wsrost zużycia siarczku węgla złączonego głównie z wytwarzaniem sztucznych włókien. Ogólne roczne zapotrzebowanie na ten produkt wzrosło od roku 1934 o ok. 800 t, obecnie wynosi przeszło 2 800 t. Uruchomienie w roku 1935 krajowej wytwórni siarczku węgla wybitnie wpłynęło na spadek krzywej importu tego produktu, która, jak widać na rys. 6, spadła z pozycji 2 100 t (w roku 1934) do 220 t (w roku 1937), a więc maleje 10-krotnie. Poważnym konsumentem siarki jest przemysł ultramaryny, który wykazuje się liczbą 1 700 t rocznej produkcji i podobnie jak i inne przemysły powoli lecz stale rozwija się (rys. 7).

W długim szeregu związków nieorganicznych siarki wymienić należy stale rosnącą produkcję krajową siarczku sodu, zużywanego głównie przez przemysł barwników i farbiarski, tiosiarczanu sodu, siarczanu glinu konsumowanego głównie przez fabryki papieru, siarczanu sodu, będącego półproduktem w szeregu gałęzi przemysłu chemicznego i pokrewnych, siarczanu miedzi, stosowanego w galwanotechnice, siarczanu magnezu i innych. Ciekawym momentem jest malenie przywozu niektórych wymienionych produktów na rzecz zwiększenia się produkcji krajowej. Rys. 8, 9, 10, 11 — dają dokładne liczby produkcji tych artykułów w ostatnich paru latach.

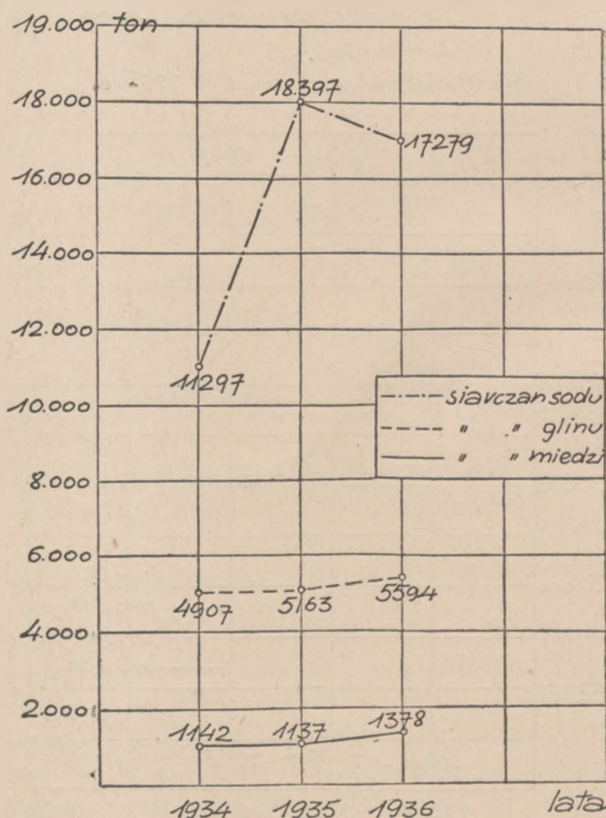
Stosowane w przemysłach celulozowym i innych sulfit i bisulfit wykazują się liczbą 1 600 t rocznej produkcji mającej również tendencję wzrostu. Względnie małe pozycje w ogólnej produkcji nieorganicznych związków siarki mają ałuny, wodorosiarczki, nadsiarczany sodu i potasu i podlegają pewnym wahaniom. (Rys. 12, 13, 14).



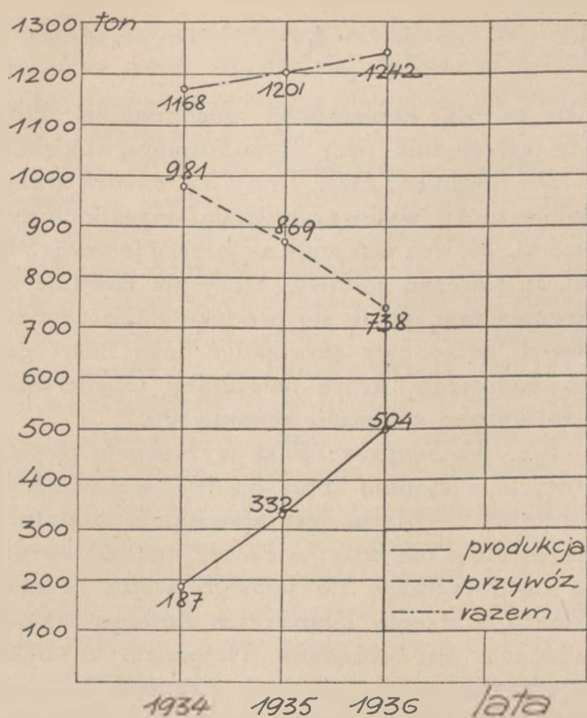
Rys. 8.
Siarczek sodu.



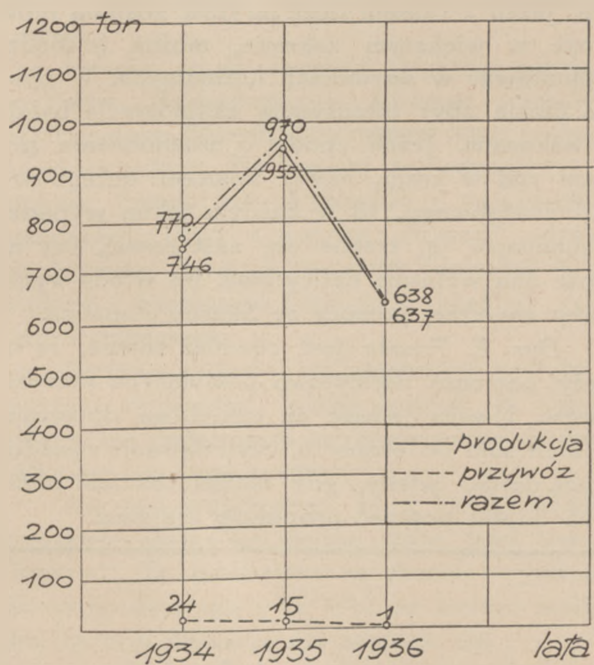
Rys. 9.
Tiosiarczan sodu.



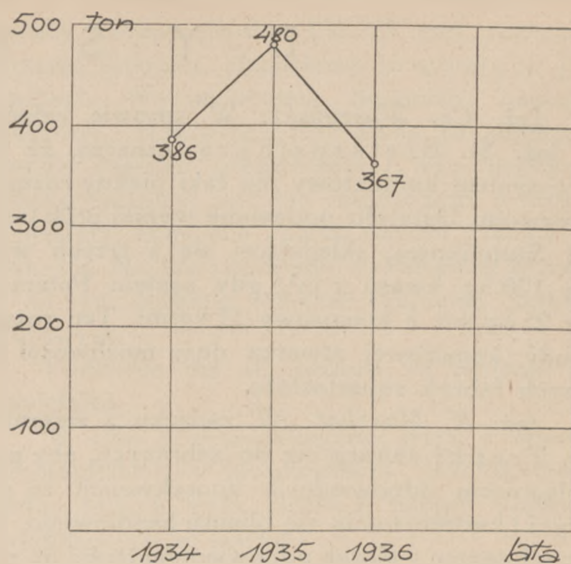
Rys. 10.
Produkcja siarczanów sodu, glinu i miedzi.



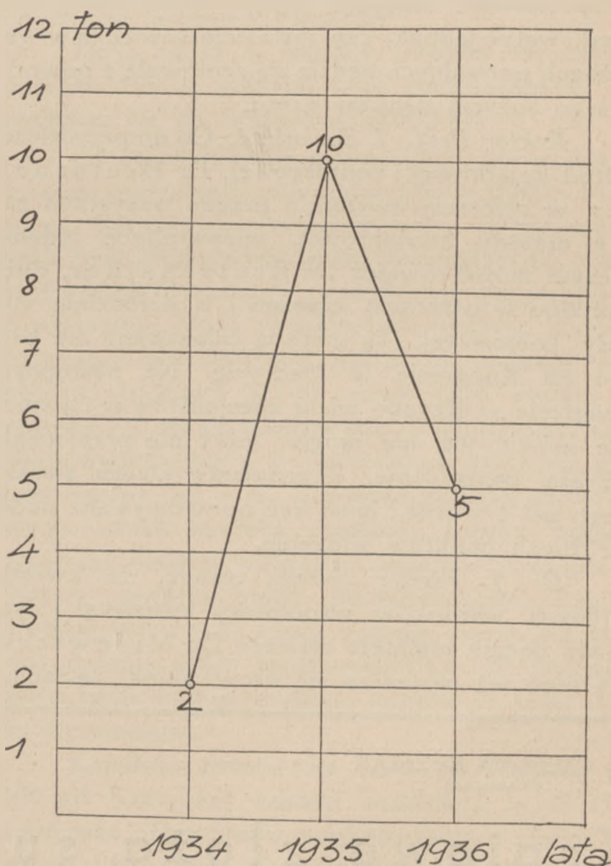
Sys. 11.
Siarczan magnezu.



Rys 12.
Ałuny.



Rys. 13.
Przywóz wodorosiarczków sodu i potasu.



Rys. 14.
Przywóz nadsiarczanów sodu i potasu.

Z wyżej podanych cyfr i wykresów jasno wynika duża tendencja wzrostu krajowego zapotrzebowania na siarkę, na kwas siarkowy i produkty ich przerobu. Obecnie wysiłki do utworzenia samowystarczalności gospodarczej pobudzone jeszcze bardziej grożącym nam ujemnym bilansem handlowym wywołać muszą bezsprzecznie wzmożenie prac nad wykorzystaniem wszelkich nieeksploatowanych dotąd źródeł siarki, kwasu siarkowego i niektórych jego soli.

Zdrową polityką, która wywołałaby dalsze ożywienie życia przemysłowego i gospodarczego w Polsce, byłoby stosowanie premii dla producentów siarki i jej związków z ubogich i pozornie nie nadających się do eksploatowania surowców.

Ten sposób zaradzenia grożącemu nam niebezpieczeństwu ujemnego bilansu handlowego byłoby o wiele racjonalniejszym sposobem sanacyjnym niż stosowanie premii eksportowych.

DYSKUSJA

Inż. Cz. Wyszyński: W sprawie referatu dra inż. St. Bretsznajdera zaznacza, że nie tylko system kontaktowy ma taki piękny rozmach w rozwoju. Ostatnio podawane wyniki prób instalacji Stupnikowa, składającej się z trzech wież, dają 120 kg kwasu z m^3, gdy system Petersena daje 25 kg/m^3, a komorowy 11 kg/m^3. Ten rozwój metody komorowej stwarza duże możliwości dla naszych fabryk superfosfatu.

Inż. K. Muszkat: W związku z referatem Dyr. Trepki zwraca się do zebranych, aby przy wyciągnięciu odpowiednich konsekwencji ze statystyki i kształtowania się bilansu handlowego, został zgłoszony wniosek odpowiedniej treści do prezydium.

Dr St. Bretsznajder uważa, że system wieżowy pozwala osiągnąć bardzo duże wydajności z m^3, wątpi jednak, czy instalacja sowiecka w warunkach normalnych będzie się rentowała z powodu dużego zużycia tlenków azotu.

Rektor Prof. J. Zawadzki: Co do przyszłości metod komorowej i kontaktowej, Dr Bretsznajder w referacie uwypuklił przede wszystkim zalety metody kontaktowej. Niewątpliwie jednak, o czym mówił również Dr Bretsznajder, dużo zrobiono w ostatnich czasach i w dziedzinie metody komorowej. Tą metodą zajmowano się bardzo na Kongresie w Madrycie. Na następnym Kongresie w Rzymie wielu specjalistów w tej sprawie mówić już nie mogło, gdyż nie przyjechało z braku paszportów. Zagadnienie kwasu siarkowego jest żywotne i musi być opracowywane nadal z różnych punktów widzenia.

Dr J. Fiszler zwraca uwagę, że kwestia trudnych warunków współpracy kwasiarni i cynkowni będzie tematem referatu Dr Micewicza. Dla tego też ogranicza się do wzmianki, że zachodzi tu pewna konieczność gospodarcza, którą należy uwzględnić przy formułowaniu wniosków.

Dr Boryniec: Dyr. Trepka zwrócił uwagę na konieczność wykorzystywania wszystkich źródeł siarki. Mówca wskazuje na jeszcze jedno źródło siarki, tj. siarczan sodowy, który nie znajduje zastosowania tam, gdzie się produkuje. Szczególnie przemysł wiskozowy produkuje duże ilości siarczanu sodowego, które należałoby wykorzystać, np. do wyrobu siarczanu amonowego.

Inż. W. Sommer: Fakt wyzyskania pirytów krajowych w stopniu coraz bardziej wzrastającym w ostatnim 2—3-leciu jest zjawiskiem dodatnim. Złoża pirytów nie były w Polsce znane i ograniczają się dotychczas do jednego szybu Staszica. Z punktu widzenia bilansu handlowego krajowa eksploatacja jest pożądana. Natomiast z punktu widzenia potrzeb w pewnych chwilach surowca zamagazynowanego, raczej trzeba te niewielkie ilości zachować w pokładach jako rezerwę, bez tworzenia zapasów nadziemnych bardzo kosztownych. Jeżeli z czasem złoża pirytów zostaną odnalezione w większym zakresie, można je będzie eksploatować w warunkach normalnych. W obecnym czasie zbyt intensywna eksploatacja byłaby nie wskazana. Jeżeli chodzi o uruchomienie produkcji rud w kraju, nawet kosztem dużego wysiłku finansowego, to w każdym takim wypadku, uruchamiając ją, trzeba się zastanowić, czy nie będzie ona wybitnie deficytowa, bo wtedy wymagałaby wydatnej pomocy ze Skarbu Państwa.

Dyr. E. Trepka jest również zdania, że nie należy popierać deficytowo pracujących przedsiębiorstw. Uważa jednak za szkodliwe dopłacanie wielkich sum do eksportu, czyli dawanie sąsiadom za pół darmo wtedy, gdy można kosztem mniejszych dopłat poprzeć produkcję krajową.

Dr CZESŁAW KUŹNIAR
(Warszawa)

Krajowe złoża surowców siarkowych

Pośród surowców siarkowych polskich pierwsze miejsce zajmuje blenda cynkowa [1]). Polska posiada poważne złoża rud cynkowych, zawierających obok utlenionych połączeń cynku także większe ilości siarczku cynku — blendy. Obecnie na Śląsku eksploatują blendę tylko dwie kopalnie: „Orzeł Biały“ i „Brzozowice — Nowa Helena“. Złoża blendy podobnego typu, aczkolwiek mniej zasobne niż śląskie występują również w pobliżu Olkusza (Bolesław, Ulisses itd.) oraz w Krakowskim (Długoszyn, Jaworzno, Trzebionka itd.).

W złożach, o których mowa, blenda występuje razem z pirytem [1]) i z galeną. Z tej mieszaniny wydziela się przeważnie za pomocą flotacji blendę stosunkowo czystą oraz galenę i niewielkie ilości pirytu.

Kwas siarkowy jest produktem ubocznym, uzyskiwanym przy przeróbce blendy. Zależność

[1]) Zarówno nazwy blenda jak i piryt używam w sensie technicznym, nie mineralogicznym. „Blenda“ zatem obejmuje zarówno blendę jak i wurcyt, a „piryt“ zarówno piryt jak i markazyt.

produkcji kwasu siarkowego z blendy od koniunktury na cynk, regulującej wysokość produkcji blendy, stanowi poważną niedogodność dla przemysłu kwasu siarkowego.

Zasoby blendy cynkowej w postaci rudy surowej o zawartości 10—14% cynku — w złożach śląskich, olkuskich i krakowskich szacujemy na okrągło dziewięć milionów ton brutto. Część tych rud przy obecnej cenie cynku nie nadaje się do odbudowy i przeróbki na cynk, jednakowoż należy zaznaczyć, że istniały okresy (np. 1929 r.), kiedy eksploatacja tych uboższych rud była rentowną. Należy zatem liczyć się z możliwością, że także i te ubogie rudy będą eksploatowane.

Oprócz blendy złoża cynkowo-ołowiane zawierają piryt, jak to już zaznaczono. Piryt ten może być wydzielony przy przeróbce surowych rud cynkowych, a częściowo może być odbudowany oddzielnie, występuje bowiem niekiedy jako oddzielne gniazda nie zawierające cynku ani ołowiu.

Ilość pirytu, którą możnaby otrzymać tą drogą nie przekracza 500 000 t. Dodać należy, że piryt z złóż śląskich posiada liczne zanieczyszczenia niepożądane przy fabrykacji kwasu siarkowego.

Drugim co do wielkości obiektem górniczym w Polsce, dostarczającym surowca siarkowego jest kopalnia „Staszic" koło Nowej Słupi w Górach Świętokrzyskich. Na kopalni tej rozpoczęto odbudowę dwóch żył pirytowych o znaczniejszych rozmiarach. Piryt z kopalni „Staszic" odznacza się wysoką zawartością siarki (powyżej 47% S średnio) i wyjątkową czystością, brakiem szkodliwych domieszek.

Badanie zapasów tej kopalni nie zostało dotychczas ukończone, wiemy jednak, że zbadane dotychczas części złoża pirytu zawierają ok. dwóch milionów ton tego surowca.

Nie jest wykluczone, że w Górach Świętokrzyskich znajdą się dalsze złoża tego typu co „Staszic". Te możliwości są obecnie wyjaśniane. Wszystko przemawia za tym, że bardzo wielkich złóż na tym obszarze nie znajdzie się.

Pozostałe znane złoża pirytu w Polsce nie nadają się w obecnych warunkach do rentownej eksploatacji.

Zaliczamy tu złoże w Jaroszowcu pod Kluczami zawierające ok. 30 000 t pirytu w postaci soczew w obrębie utworów jurajskich. Złoże to mocno zawodnione mogłoby być odbudowane w razie konieczności eksploatowania pirytu bez względu na koszty.

Dalej wymienić należy złoże pirytu ziemistego niezasobnego w siarkę nad Kamienną, ku wschodowi od Ostrowca. Występują tam iłołupki zawierające konkrecje i soczewki warstwowe pirytu niestety bardzo cienkie (do 15 cm) rozrzucone w masie iłołupku. Napotkano te utwory w Jakubowicach, Wyszmontowie, Smugach, Zawadzie, Denkowie, Sadłowiźnie itd. Złoża te zajmują co prawda znaczne przestrzenie i leżą niegłęboko, jednakowoż piryt jest tak rozproszony w złożach, że niestety, stoją one daleko poniżej granicy rentowności. Nie jest coprawda wykluczone, że znajdą się na tym obszarze większe skupienia konkrecyj pirytowych.

Podobnie ma się sprawa ze złożami koło Chmielnika.

W 1862 r. eksploatowano piryt z utworów górnojurajskich w Inowrocławiu. Jest to również bardzo ubogie złoże pirytu w postaci konkrecyj występujących w marglu.

Złoża siarki rodzimej występują dość licznie w Polsce. Były one eksploatowane, niektóre za kilkoma nawrotami. Część tych złóż badano ponownie w ostatnich czasach.

Złoże siarki w okolicy Pszowa na Śląsku posiada drobne gniazda skał siarkonośnych, nie nadające się do rentownej odbudowy.

Znane złoże siarki w Swoszowicach pod Krakowem zaprzestano odbudowywać w 1882 r. Przyczyną zaniechania produkcji siarki w Swoszowicach była konkurencja siarki sycylijskiej na rynku austriackim (Swoszowice znajdowały się w zaborze austriackim). Złoże swoszowickie posiada znaczne rozmiary; powierzchnia, którą ono zajmuje wynosi co najmniej 3 km², część tego została co prawda już wyeksploatowana. Dwa pokłady siarkowe występujące w Swoszowicach posiadają grubość łączną ok. 1 m. Surowiec zawiera 11—12% siarki. Złoże zawiera poważne zasoby takiego surowca; niestety obliczenie zapasów jest niemożliwe z powodu braku dokładniejszych danych o eksploatacji tego złoża. Ujemną cechą jest silne zawodnienie złoża swoszowickiego. W obecnych warunkach należy uważać odbudowę tego złoża za nierentowną.

Kopalnia państwowa siarki w Posądzy (ku NE od Krakowa) została zamknięta w r. 1921 z powodu niemożności konkurowania z siarką importowaną. Złoże to należy uważać za wyczerpane. Pozostałe zasoby siarki w wschodniej części złoża oszacowano na ok. 4 000 t siarki przy zawartości 7% siarki w surowcu.

W okolicy położonej ku E od Posądzy — w okolicy Proszowic — spodziewać się należy występowania złóż siarki podobnych do posądzkiego.

Położone nad Nidą złoże siarki w Czarkowach było przedmiotem eksploatacji kilkakrotnie. Część złoża leżąca ponad wodą gruntową jest wyeksploatowana. Dostarczała ona surowca zawierającego 25% siarki. Rozpoczęto również eksploa-

tację części złoża położonej poniżej poziomu wód gruntowych, jednakże zaniechano tej eksploatacji zapewne wskutek niekorzystnych stosunków wodnych mimo, że surowiec był dobry, podobnie jak w części nadwodnej. Rentowność odbudowy tej części złoża winna być ponownie przestudiowaną.

Drobne złoże siarki w okolicy Czajkowa i Woli Wiśniowskiej nie posiada wartości przemysłowej podobnie jak złoża w Truskawcu i w Dźwiniaczu.

Ze względu na możliwość użycia gipsu jako surowca siarkowego należy wspomnieć o jego zasobach w kraju. Otóż w samym tylko basenie nadnidziańskim występują tak olbrzymie zapasy gipsu, że można stawiać wysokie wymagania temu surowcowi pod względem czystości i mimo to nie zachodzi obawa szybkiego wyczerpania tych złóż. Z prac wykonanych w ostatnich latach nad przeróbką pewnych odmian soli potasowych siarczanowych wynika, że można z nich uzyskiwać siarkę rodzimą, obok tlenku magnezu i siarczanu potasu.

Próby wykonano dotychczas na surowcu langbeinitowym.

Otóż zasoby tego surowca na Podkarpaciu są bardzo znaczne — zasoby zbadane idą w miliony ton.

Jak wynika z tego co powiedziano, surowce siarkowe eksploatowane obecnie w kraju występują w stosunkowo niezbyt wielkich ilościach — zapasy ich są dość ograniczone. Należałoby zatem gospodarować tymi surowcami planowo. Wytyczne do opracowania tego planu mogłyby być ustalone po wyjaśnieniu wartości gospodarczej pozostałych surowców siarkowych, występujących w Polsce i po rozsegregowaniu ich na następujące trzy kategorie:

1. rentowne w obecnych warunkach,

2. nierentowne w obecnych warunkach, ale w razie potrzeby złoża ich mogą być przygotowane do odbudowy w ciągu bardzo krótkiego czasu,

3. nierentowne i wymagające znaczych okresów czasu na przygotowanie ich złóż do odbudowy

Dr Inż. ANDRZEJ BOLEWSKI
Kraków, Akademia Górnicza

Sposoby otrzymywania siarki ze skał siarkonośnych z uwzględnieniem warunków krajowych

Tok produkcji handlowych odmian siarki ze skał siarkonośnych tj. skał zawierających siarkę rodzimą, jest różny zależnie od geologicznych warunków występowania oraz od stosunków gospodarczych np. od cen węgla. W ogólnym zarysie procesy zmierzające do uzyskania siarki można podzielić na trzy stadia, które nie we wszystkich przypadkach są wyraźnie od siebie odgraniczone. Są to:

1. odbudowa złóż skał siarkonośnych;

2. przeróbka urobku górniczego na tzw. siarkę surową;

2. oczyszczanie siarki surowej (destylacja, sublimacja).

O uzyskiwaniu specjalnych gatunków siarki np. do celów analitycznych lub leczniczych w referacie tym nie będę mówił, gdyż produkty te są ilościowo mało znaczne w porównaniu z głównymi handlowymi gatunkami siarki oraz dlatego, że produkcja ich nie zawsze jest związana z przeróbką siarki rodzimej.

Odbudowa złóż skał siarkonośnych[1]).

Złoża siarki rodzimej odbudowywuje się sposobami górniczymi podobnie jak innych kopalin użytecznych. Sam przebieg eksploatacji jest zależny od stanu techniki a zwłaszcza od geologicznych warunków występowania złoża. W chwili obecnej, zarówno w Europie jak i w Ameryce Północnej złoża siarki są urabiane robotami podziemnymi. Liczne wychodnie złóż siarki, znane np. na Sycylii, są całkowicie wyeksploatowane. Roboty górnicze są prowadzone na głębokościach od 40 do 420 m.

Urobek uzyskiwany robotami górniczymi przedstawia się jako mieszanina brył i ziarn różnej wielkości; średnia zawartość siarki w produkcie górniczym jest różna na poszczególnych kopalniach. Dla kopalń włoskich można wartość tę określić w granicach 18—40%S, średnio 23,5%S; zaś dla hiszpańskich:

12—25%S, średnio 16,0%S.

Największe na świecie złoża siarki, występujące w południowych Stanach USA, są niedostępne dla podziemnych robót górniczych i dlatego do ich eksploatacji zastosowano metodę Frasch'a. Swoista ta metoda polega na wytapianiu siarki bezpośrednio ze złoża przy pomocy gorącej wody, pary przegrzanej i gorącego powietrza tłoczonego do złoża systemem współśrodkowych rur umieszczonych w otworze wiertniczym, który udostępnia złoże. Stopiona siarka wypływa wraz z parą i wodą, środkową najcieńszą rurą. Strefa działania

[1]) Bolewski Andrzej. Włoskie górnictwo siarkowe a zagadnienie uruchomienia kopalni siarki w Polsce. Przegl. Górn.-Hutn. Sosnowiec 1931.
Stutzer, O. Schwefel. Lagerstätten der Nichterze. B. V. Berlin 1933.

jednego szybu wynosi od 30—50 m zależnie od warunków geologicznych i petrograficznej budowy złoża. Przy tym sposobie eksploatacji złoża uzyskuje się bezpośrednio siarkę surową. Sposób ten poza USA nie znalazł szerszego zastosowania.

Przeróbka urobku górniczego na tzw. siarkę surową [1]).

Przeróbka skał siarkonośnych na siarkę surową dokonywana jest niemal wyłącznie sposobami termicznymi, które podzielić można na dwie grupy ze względu na źródło energii koniecznej do wytopienia siarki:

a) ciepło uzyskane przez spalenie części siarki zawartej w urobku górniczym;

b) ciepło dostarczone ze źródeł zewnętrznych.

Sposoby pierwszej grupy są stosowane w rejonach pozbawionych taniego paliwa a zasobnych w bogate skały siarkonośne np. na Sycylii. Służą do tego celu piece typu: calcaroni (mielesze), Gil'a, Gatto oraz kilka mniej rozpowszechnionych konstrukcji. W przypadkach posiadania niedrogiego paliwa (węgla kamiennego lub brunatnego) wytapia się siarkę przez dostarczenie energii cieplnej z zewnątrz i to albo przez ogrzewanie parą przegrzaną albo przez ogrzewanie spalinami (przy tym sposobie spala się również część siarki zawartej w urobku) lub ogrzewanie przeponowe (bezpośrednia destylacja z retort żelaznych).

Wytapianie siarki parą przegrzaną stosowane jest na niektórych kopalniach włoskich; pozostałe sposoby są najbardziej rozpowszechnione w Hiszpanii przy przerabianiu skał znacznie uboższych aniżeli na kopalniach włoskich.

Ograniczone znaczenie mają dotychczas inne sposoby oddzielania siarki a to nowa metoda flotacyjna oraz dziś niemal zaniechana ekstrakcja siarki dwusiarczkiem węgla.

Wytapianie siarki ciepłem uzyskanym przez spalenie jej części.

Najstarszym urządzeniem do wytapiania siarki sposobem mało liczącym się ze stratami materiału są tzw. calcaroni (mielesze). Urządzenie takie składa się z pierścienia murowanego z kamienia, który ogranicza piec z boków. W murze znajduje się u dołu otwór zatykany kołkiem służącym do regulowania ilości siarki wypływającej z pieca. Dno mielesza jest wykonane jako klepisko spadziste w kierunku wspomnianego otworu wyciekowego. W ten sposób ograniczoną przestrzeń załadowuje się urobkiem górniczym. Duże bryły układa się w taki sposób, by umożliwić swobodny spływ wytopionej siarki. Po zapełnieniu wnęki mielesza urobek ładuje się aż do usypania stożka o podstawie równej powierzchni pieca. Całość zakrywa się warstwą iłu. Wewnątrz jest pozostawiony kanał dopływowy dla powietrza.

Z powodu niemożności wytapiania siarki z urobku drobnego, ziarno takie jest ręcznie aglomerowane. W tym celu odsiany miał zrasza się wodą, ręcznie ubija w formach a następnie suszy na piecach lub na słońcu. Po wyschnięciu (w warunkach sycylijskich) uzyskuje się zwięzłe, porowate bryły odpowiednie do wypełniania pieców.

Zależnie od wielkości kopalni i lokalnych warunków pracy są budowane mielesze rozmaitej wielkości: 250—2 500 m³. Okres pracy mielesza o pojemności 300 m³ urobku wynosi średnio:

zapełnianie	— 10 dni
rozpalanie	— 8 „
produkcja	— 30 „
chłodzenie, wyładowywanie	— 25 „
razem	73 dni.

Produkt otrzymywany z calcaroni, zawierający powyżej 96% S jest odlewany w blokach o wadze ok. 60 kg, które stanowią przedmiot handlu. Jest to najniższy handlowy gatunek siarki tzw. siarka surowa.

Według prac inż. M. Gatto ekstrakcja siarki tj. procentowa ilość uzyskanej siarki w stosunku do jej zawartości w urobku wynosi:

urobek zawierający — 25% S — ekstrakcja do 56,8%
„ „ 12% S— „ „ 24,5%.

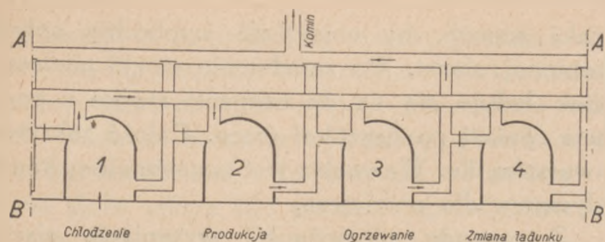
Wynika stąd, że przy wytapianiu siarki w mieleszach ze skał ubogich praktycznie spala się ponad 75% siarki zawartej w produkcie górniczym.

Dążenie do lepszego wyzyskania ciepła uzyskiwanego przez spalenie części siarki doprowadziło do stworzenia kilku konstrukcji ulepszonych. Udoskonalenia te polegają w pierwszym rzędzie na wyzyskaniu ciepła spalin, ciepła oddawanego przez wyżarzoną skałę oraz ciepła promieniowania. Te piece są zbliżone do pierścieniowych pieców stosowanych w ceramice w miejsce pierwotnych pieców pojedynczych. Najszersze zastosowanie znalazły piece czterokomorowe Gil'a oraz sześciokomorowe Gatto, w których wytapia się przeważającą część produkcji italskiej.

Piec Gil'a składa się z czterech całkowicie omurowanych komór połączonych systemem kanałów. Pojemność jednej komory waha się od 20—45 t. Na rys. 1. przedstawiony jest schemat pieca w normalnym biegu.

Komora pierwsza znajduje się w stadium ochładzania przez prąd powietrza, które po ogrzaniu się płynie kanałem do komory drugiej — pro-

[1]) Bolewski A. Włoskie górnictwo siarkowe a zagadnienie uruchomienia kopalni siarki w Polsce. Przegl. Górn.-Hutn. Sosnowiec 1931.



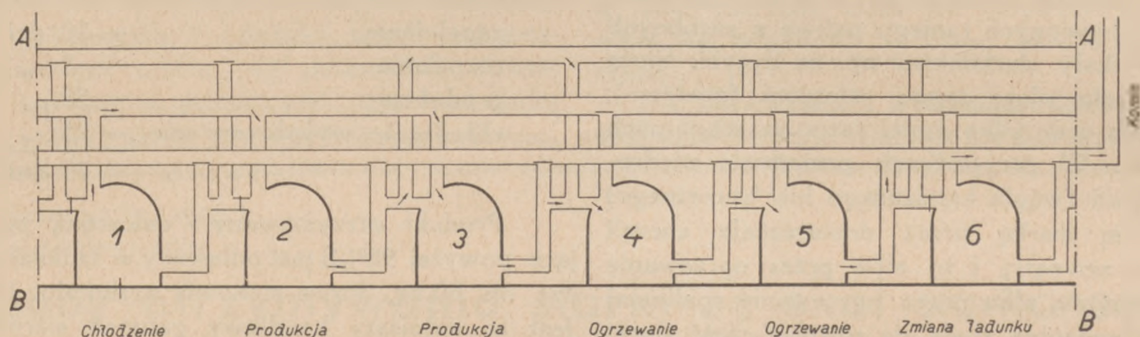
Rys. 1.

dukującej siarkę. Początkowo spaliny a następnie płomień przenosi się drugim kanałem do komory trzeciej, znajdującej się w stadium ogrzewania. Z tej komory spaliny ochłodzone uchodzą kominem. W komorze czwartej zmienia się ładunek. Po przerzuceniu ognia do komory trzeciej zmienia się kolejność, gdyż komora czwarta (załadowana w międzyczasie) wchodzi w stadium ogrzewania, zaś

Wytapianie siarki ciepłem dostarczonym z zewnątrz.

Sposoby te są powszechnie stosowane w krajach posiadających tańsze paliwo własne np. węgiel brunatny lub kamienny a więc w Hiszpanii i częściowo w USA.

Urządzeniem najprostszym, przypominającym calcaroni są komorowe piece opalane węglem. Piec taki składa się z jednej murowanej, cylindrycznej, stojącej komory posiadającej spadziste dno, które umożliwia spływanie siarki wytopionej z ładunku pieca. Poniżej pieca znajduje się zaopatrzone w ruszt stałe palenisko, które ogrzewa dolną część komory. Spaliny uchodzące z paleniska prowadzone są kominem wewnętrznym do górnej części komory a następnie po przepłynięciu i ogrzaniu całego



Rys. 2.

druga — chłodzenia. Okres pracy 1 komory trwa 2—3 dni. Produkt otrzymuje się taki sam jak calcaroni — siarkę surową. Teoretyczna ekstrakcja wynosi:

dla urobku zawierającego 25%S — 66%,
„ „ „ 12%S — 41,7%,

wielkości uzyskane w praktyce są nieco niższe.

Piec pomysłu inż. M. Gatto nie wiele różni się od pieca Gil'a, posiada bowiem tylko o dwie komory więcej, które umożliwiają ekonomiczniejszy bieg pieca. Rys. 2. przedstawia schemat biegu tego pieca.

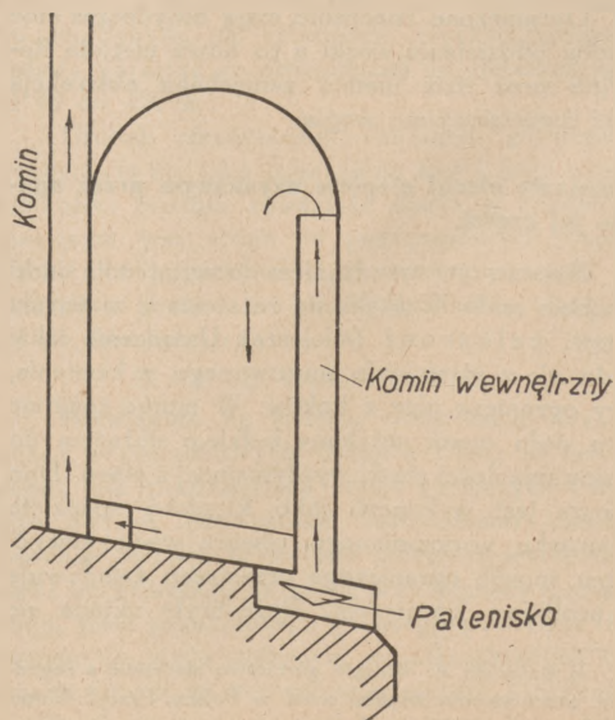
Ekstrakcja teoretyczna pieców Gatto wynosi:

dla urobku zawierającego 25%S — 76%,
„ „ „ 12%S — 47,2%

a więc znacznie lepiej aniżeli w calcaroni i nieco lepiej w porównaniu z piecami Gil'a.

Opisane trzy sposoby wytapiania siarki znajdują szerokie zastosowanie na Sycylii (2gi co do wielkości producent siarki na świecie) z powodu: dużych zasobów bogatych skał siarkonośnych; wysokich cen paliwa — cena węgla kamiennego w 1930 r. dochodziła do 130·— zł za tonę na kopalni; trudności komunikacyjnych, spowodowanych górzystym terenem i stosunkowo rzadkim rozmieszczeniem niewielkich kopalń.

ładunku dostają się do komina odprowadzającego spaliny na zewnątrz. Komin wewnętrzny umieszczany bywa albo w środku komory albo też w przedniej części pieca (Rys. 3). Do takiego pieca pracującego okresowo ładuje się jednorazowo ok.



Rys. 3.

60 t urobku. Czas wytapiania jednego ładunku ca 2 tygodnie. Ze skały zawierającej 23%S można uzyskać do 70% całej zawartości siarki.

Niewielkie ilości siarki surowej znajdującej się w handlu uzyskuje się przez wytapianie lub sublimację z żelaznych retort pionowych. Retorty służące do tego celu są niewielkie, zwykle mieści się w nich nie więcej jak 100 kg skały. — Urządzenia te pracują grupami po kilka albo kilkanaście złączone w baterie ujęte wspólnym omurowaniem. Urządzenia te charakteryzuje dość dobra ekstrakcja siarki, lepsza aniżeli w piecach typu poprzedniego, uzyskana kosztem większego zużycia materiałów palnych (węgla) i żeliwnych (retorty).

Korzystne pod względem ekonomicznym wyniki zastosowania pary przegrzanej do wytapiania siarki wprost ze złóż, który to sposób zastosowano w Ameryce w początkach tego stulecia pobudził konstruktorów w kierunku stworzenia analogicznego urządzenia służącego do wytapiania siarki z urobku wydobytego na powierzchnię. — Znajdujące obecnie zastosowanie urządzenia do tego celu składają się z walczaków (średnica ok. 1,50 m) ustawionych nieco pochyło, zaopatrzonych w wewnętrzny tor do wprowadzania wózków z urobkiem górniczym. Metoda ta stawia wysokie wymagania pod względem zawartości siarki w urobku; najodpowiedniejszym materiałem jest urobek zawierający ponad 40%S. Zazwyczaj wprowadza się do walczaka jednorazowo 4 wózki o pojemności ca 4 t, zamyka się dennice, wpuszcza parę przegrzaną pod ciśnieniem 4—6 atm. Siarka spływa otworem znajdującym się u dołu przedniej dennicy. Cały cykl operacji trwa niespełna 1 godzinę. Otrzymuje się najlepsze odmiany siarki surowej. Na Sycylii sposób ten nie jest stosowany samodzielnie, lecz jest uzupełniany przez wytapianie siarki w piecach Gatto lub Gil'a z półproduktu (półodpadu) pozostałego w wózkach po wytopieniu części siarki. Parą przegrzaną uzyskuje się ekstrakcję do 50% zawartości siarki.

Flotacja [1]).

W początkowym okresie mojego zainteresowania się zagadnieniem eksploatacji krajowych złóż siarki rodzimej zwróciłem uwagę na sprawę racjonalnej przeróbki urobku. W dawnej literaturze geologicznej znajdowałem liczne dane o złożach, obok których spotykałem wzmianki o trudnościach w przeróbce naszych ubogich skał siarkonośnych. Wysoka cena siarki na rynku krajowym przy równoczesnych niższych, w porównaniu z Włochami i Hiszpanią, cenach węgla i energii elektrycznej skłoniła mnie do szukania rozwiązania opartego na metodach pracy przeróbki mechanicznej.

Początkowe trudności z uzyskaniem materiału do badań zostały usunięte przez wykonanie niewielkiego wkopu, umożliwiającego zebranie prób ze stropu złoża w Posądzy k. Proszowic. Złoże to było stosunkowo najłatwiej dostępne. Skały urobione we wkopie posądzkim zawierały niewiele siarki, przeważnie znacznie mniej aniżeli 10% — był to materiał ubogi. Po udatnych kilku próbach laboratoryjnych wykonałem flotowania w skali półtechnicznej wychodząc z ilości kilogramowych. Wyniki tych badań, ogłoszonych drukiem w 1930 r. są następujące:

Skała siarkonośna	%S	4,63	6,51	12,73
Koncentrat . . .	%S	76,28	78,29	86,72
Ekstrakcja w koncentracie . . .	%	80,1	85,5	88,32
Ekstrakcja w produkcie przejściowym	%	5,75	3,86	3,91
Straty w odpadzie	%	14,55	10,64	7,77

Otrzymane wyniki wykazały, że:

1. sposobem flotacyjnym można nawet z bardzo ubogich skał oddzielić przeważającą część siarki;

2. ekstrakcja siarki z wapieni sposobem flotacyjnym w małym tylko stopniu zależy od zawartości siarki w skale;

3. straty w materiale odpadowym są mniejsze aniżeli przy przeróbce bogatych skał sposobami termicznymi;

4. niezbyt wysoka zawartość siarki w koncentracie jest spowodowana mineralnymi zanieczyszczeniami (kalcyt, gips) występującymi w siarce rodzimej z Posądzy [1]).

Teoretyczne rozważania ekonomiczne, które ogłosiłem drukiem [2]) w roku 1931, wskazują, że:

1. sposób flotacyjny posiada tę przewagę nad sposobami termicznymi, że pozwala na technicznie korzystną przeróbkę skał ubogich;

2. granica rentowności odbudowy złóż siarki rodzimej znajduje się poniżej 10% siarki w urobku, pozostając jednak funkcją zalegania złoża.

W roku 1933 na kopalni Lorca w Hiszpanii miałem możność uczestniczenia w pierwszych technicznych próbach flotowania siarki z tamtejszych wapieni (do 14% S). Otrzymywano koncentrat podobny do mojego, koncentrat ten był przeta-

[1]) Bolewski A. Flotacyjne wzbogacenie rudy siarkowej z Posądzy. Przegl. Górn.-Hutn. Sosnowiec 1930.

[1]) Bolewski A. O złożu siarki w Posądzy. Spraw. P. I. Geol. VIII, Warszawa 1935.

[2]) Bolewski A. Wstępne studium nad kosztami produkcji siarki w Polsce. Przegl. Górn.-Hutn. Sosnowiec 1931.

piany celem usunięcia składników bitumicznych a następnie rafinowany podobnie do siarki surowej.

Porównawcze zestawienie ekstrakcji siarki ze skał siarkonośnych podaję w następującej tabeli:

Zawartość siarki w skale %	Ekstrakcja — %						
	Częściowe spalenie S			Ogrzewanie zewnętrzne			Flotacja
	Calcaroni	Gil	Gatto	Para przegrz.	Retorty	Piece opal.	
25	56	66	76	50[1])	85	70	ca 93
12	25	42	47	—	72	?	ca 90
6	—	—	—	—	?	?	ca 87
Produkt	siarka surowa			siarka surowa I-ma	siarka surowa		± 80% S
Urządzenia i materiały	piece budowane z kamienia i cegły			walczaki żelazne	retorty żelazne	piece kamień cegła	zakład flotacyjny
				para przegrzana	węgiel		energia elektryczna

Przeróbka urobku górniczego na siarkę surową jest dokonywana wyłącznie na kopalniach. Transport skał siarkonośnych w żadnym ze znanych mi przypadków nie opłaca się. Z kopalń jest wysyłana do hut lub bezpośrednio do odbiorców siarka surowa w blokach lub jako łom.

Rafinacja siarki surowej.

Celem uzyskania wyższych handlowych gatunków siarki rafinuje się siarkę surową przez destylację lub sublimację. W pierwszym przypadku otrzymuje się tzw. siarkę rafinowaną, destylowaną lub oczyszczaną; w drugim zaś tzw. kwiat siarkowy.

Siarkę destyluje się z żeliwnych, półcylindrycznych, leżących retort o pojemności ok. 1 m³. W Hiszpanii najczęściej używają retorty o wymiarach: długość 3 m, wysokość — 0,5 m, grubość ścianek 20 mm. Obydwa gatunki siarki uzyskuje się z takich samych urządzeń destylacyjnych, ogrzewanych ze zwykłych płaskich rusztów umieszczanych bezpośrednio pod retortami. Pary siarki odprowadza się z retorty rurą o średnicy ok. 400 mm. Jeżeli chodzi o otrzymanie siarki rafinowanej to rura odprowadzająca jest dłuższa i jest chłodzona powietrzem; spływającą z niej siarkę odlewa się w formach o wymiarach stosownych dla nadania jej odpowiedniego wyglądu handlowego. Celem natomiast otrzymania kwiatu siarkowego, rurę odprowadzającą ogrzewa się dodatkowo spalinami, a pary siarki kierują do obszernych murowanych komór sublimacyjnych (15 x 10 x 6 m). Do jednej komory sublimacyjnej wprowadza się produkty z dwóch retort dystylacyjnych. Wydajność takiej instalacji wynosi ok. 4 t/dzień. Zużycie paliwa według informacji ustnych wynosi 150 kg węgla/1 t S. Często oba gatunki siarki są otrzymywane na jednej instalacji przeróbcze.

Uszlachetnianie siarki jest w słabym tylko stopniu zależne od miejsca produkcji siarki surowej, a to dlatego że siarka surowa (handlowa) zawiera powyżej 95%S, a zatem opłata za jej przewóz jest niewiele wyższa od opłaty za przewóz siarki rafinowanej. Znaczne natomiast zużycia paliwa (węgla), żeliwnych wyrobów (retorty, rury, ruszta) oraz materiałów opakunkowych itp. powoduje, że siarkę surową uszlachetnia się w miejscach korzystnych z punktu widzenia cen tych materiałów. Na Sycylii siarka jest rafinowana w portach (Port Empedocle, Catania) a nie na kopalniach, które przeważnie leżą daleko od brzegu morza; w Hiszpanii huty przerabiają częściowo własną siarkę częściowo zaś importowaną włoską; podobnie we Francji znajdują się huty siarkowe pracujące na siarce surowej pochodzenia włoskiego lub amerykańskiego — zakłady te znajdują się nad Morzem Śródziemnym. W kosztach przeróbki siarki surowej główną rolę grają koszta materiałów i robocizny dlatego też te składowe decydują o wybraniu miejsca odpowiedniego do budowy huty siarkowej. Huty siarkowe zakłada się w okolicach słabiej zaludnionych o ubogich glebach gdyż powodują one szkody rolne.

[1]) Odpad jest dodatkowo przerabiany.

Zagadnienia krajowe.

Na dawnych naszych kopalniach siarki w Swoszowicach, Czarkowach, Pszowie, Posądzy wapienie siarkonośne były wydobywane podziemnymi robotami górniczymi. Uzyskiwany urobek zawierał 8—16%S, rzadko zaś powyżej tych wielkości. Siarka była wytapiana w piecach ogrzewanych z zewnątrz (również w retortach) lub parą przegrzaną np. na ostatniej krajowej kopalni w Posądzy. W roku 1916 wykonano w Posądzy próbę uzyskiwania siarki starym sposobem włoskim w calcaroni — uzyskano wynik ujemny przypuszczalnie z powodu zbyt niskiej zawartości siarki w urobku. W ostatnim okresie istnienia kopalni w Swoszowicach otrzymano znaczniejsze ilości siarki przez ekstrakcję CS_2. Tym sposobem uzyskiwano ładną siarkę surową przy niewielkich stratach w odpadach (straty ok. 4%). Sposób ten obecnie nie jest na większą skalę stosowany do przeróbki skał siarkonośnych.

Stan badań naszych złóż siarki rodzimej nie zezwala na dokładną dyskusję zagadnienia, który sposób przeróbki skał siarkonośnych jest u nas najwłaściwszy. Nie znamy podstaw, na których należy oprzeć taką dyskusję: jakości i ilości urobku oraz miejsca jego uzyskania — dyskusja przeto może być tylko bardzo ogólna. Przypuszczalnie w przypadku przeprowadzenia badań i stwierdzenia ekonomicznie wartościowego złoża siarki np. w Swoszowicach, nie będzie ono zbyt zasobne w siarkę, ani też nie uzyskamy nadmiaru skał siarkonośnych. Na podstawie materiałów archiwalnych spodziewać się można stwierdzenia skał zawierających poniżej 24% S. W tych warunkach zastosowanie sposobów termicznych polegających na spaleniu części siarki zawartej w urobku nie jest wskazane. W grę wchodzić może wytapianie przez ogrzewanie ze źródeł zewnętrznych oraz sposób flotacyjny ekonomiczniej oddzielający siarkę z punktu widzenia pomniejszenia strat w materiale odpadowym. Który z tych sposobów będzie odpowiedniejszy, to jest pytanie, na które odpowiedzieć może tylko dokładna kalkulacja — teoretycznie sposoby te są możliwe do zastosowania. Zagadnienie to jest ściśle związane z wynikiem prac geologicznych i górniczych.

Nieco inaczej przedstawia się sprawa uszlachetniania siarki surowej. Polska sprowadza znaczne ilości siarki wyższych gatunków handlowych z Włoch i USA.

Przywóz siarki do Polski[1]):

Siarka	surowa	rafinowana	kwiat siarkowy
1926	10 237 q	6 529 q	525 q
1927	5 571 „	13 023 „	544 „
1928	4 940 „	12 016 „	994 „
1929	1 392 „	17 517 „	836 „
1930	756 „	15 409 „	361 „
1931	2 231 „	14 954 „	1861 „
1932	263 „	15 305 „	471 „
1933	6 125 „	12 237 „	579 „
1934	15 314 „	8 528 „	1002 „
1935	33 437 „	7 918 „	93 „
1936	44 144 „	6 265 „	300 „
1937		**58 726** „	

Pod względem technicznym i materiałowym nie ma przeszkód do prowadzenia procesu uszlachetniającego w kraju. Materiałów (paliwa, żeliwa, opakowań) oraz robocizny mamy w kraju faktyczny nadmiar. Dlatego też uważam, że celowym jest podjęcie produkcji siarki rafinowanej i kwiatu siarkowego w kraju.

W takim przypadku produkować będzie można siarkę po cenach nie wyższych aniżeli we Włoszech, a to wobec niższych cen węgla kamiennego i materiałów. Rozpoczynając produkcję siarki rafinowanej wytworzymy ośrodek przemysłowy bezpośrednio zainteresowany otrzymywaniem siarki z surowców krajowych i to zarówno naturalnych jak i odpadów przemysłowych np. z masy służącej do oczyszczania gazu świetlnego. Wytwórnia taka przyczyni się również do wzmożenia rozpoczęcia produkcji siarki w warunkach wyjątkowych ze źródeł obecnie nierentownych.

Podjęcie produkcji wyższych gatunków siarki nie będzie przeszkodą w rozpoczęciu produkcji skał siarkonośnych i siarki surowej — przeciwnie będzie dużym ułatwieniem.

---

[1]) Roczniki Handlu Zagranicznego Rzp. Polskiej. Główny Urząd Statystyczny. Warszawa.

D Y S K U S J A

Inż. Grecki: W Zakładzie Technologii Nieorganicznej odbyły się próby flotacji siarki. W wyniku otrzymano produkt wzbogacony o zawartości 90% siarki; w odpadkach było 4% siarki wolnej. Siarka flotuje się bardzo łatwo.

Inż. Z. Bachleda: W związku z referatem Dra Kuźniara trzeba stwierdzić, że w ostatnich czasach nasza sytuacja w dziedzinie siarki i najważniejszych surowców: blendy i pirytów nie uległa wielkiej zmianie i bardzo optymistycznie nie można się na przyszłość zapatrywać. Jakkolwiek znane są znaczne złoża w Kadzielni i Czarkowie, jednakże brak dokładniejszych danych. Zapytuje, jak posunęły się badania geologiczne w miejscowościach, w których można spodziewać się nowych złoży. To, co mamy, wystarczy na 20—30 lat, a cały szereg nadań nie jest zbadany. Trzeba wziąć pod uwagę, że racjonalność przeróbki blendy jest jak najdalej posunięta. Dawniej produkcja cynku nie była ściśle związana z produkcją kwasu siarkowego. Dziś produkuje się tyle cynku na ile pozwala zbyt kwasu siarkowego.

Dyr. Płużański: Do referatu Dra Kuźniara pragnie dodać, że w Wyszmontowie i Jakóbowie występują nie piryty a markazyty. Jest to różnica, mimo, że do wyrobu kwasu siarkowego markazyty nadają się również dobrze, jednakże szybko się rozkładają po wydobyciu na powierzchnię ziemi i wobec tego napotyka się na trudności magazynowania i transportowe. Inż. Stefanowski, który w swoim czasie żywo zajmował się kielecką fabryką nawozów sztucznych, sądził, że zapasy te starczyłyby na 25 lat dla ówczesnej kieleckiej fabryki kwasu siarkowego. Są tam trzy podkłady coraz grubsze, eksploatacja których sprawiałaby duże trudności, tak samo, jak i przechowywanie urobku w jakichś dołach. Pokłady te możnaby uważać za zapasy strategiczne, ale należałoby przeprowadzić dokładniejsze badania geologiczne i określić ich istotną wartość.

Inż. Z. Zaleski odnośnie referatu Dra Bolewskiego zapytuje, jaki był stosowany aparat do flotacji, jaka była grubość ziarna i jakie odczynniki.

Dr Cz. Kuźniar wyjaśnia, że terminu piryt używał jako nazwy technicznej. Rozstrzygnąć co jest piryt, a co markazyt jest trudno. Pirytów na Śląsku jest bardzo mało. W górach Świętokrzyskich występują naprzemian piryt i markazyt. Istotnie markazyt utlenia się szybko i o tym decyduje wielkość ziarna. Substancja występująca w Wyszmontowie jest markazytem o niesłychanie drobnym ziarnie. Ważna jest sprawa kwestii rezerw. Zasobność pokładów w Wyszmontowie nie jest wyjaśniona, gdyż w pewnym stadium prac wiercenia musiały być przerwane. Po wykonaniu 20 wierceń stwierdzono, że eksploatacja nie jest rentowna. Jeżeli chodzi o Śląsk, sprawa przedstawia się inaczej. Śląski przemysł bardzo się tym zagadnieniem interesował i dawał duże środki. Jeżeli zagadnienie jest wyjaśnione w 2/3 lub 3/4, to uważamy je za znane. Reszta jest albo zbyt uboga, albo znajduje się w takiej niewyjaśnionej sytuacji, że trudno powiedzieć, czy to będzie przedstawiało jakąś wartość. Prócz 9 milionów ton zbadanych pokładów posiadamy jeszcze dwa miliony niezbadanych. Jeśli chodzi o Olkusz i Kraków, to mimo nieukończenia badań, nie ulega żadnej wątpliwości, że sprawa tych złóż może być uważana za pozytywną. Poruszano tu kwestię eksploatacji siarki pod kątem widzenia kwasu siarkowego i cynku. Decydującym czynnikiem powinna być rentowność, która odgrywa dużą rolę i potrafi ograniczyć produkcję cynku, mimo że produkcja H_2SO_4 mogłaby być rentowna. W czasie ostatniego kryzysu zaoszczędzono krajowe złoża, co należy uważać za korzystne. Dziś ceny blendy są niskie.

Dr A. Bolewski: Przy flotacji siarki gros kosztów wiąże się z napędem mechanicznym. Przeprowadzono flotację próbną na ziarnie możliwie najgrubszym i najdrobniejszym. To, co zostało opublikowane, odnosi się do ziarna najgrubszego (∅ 0,6 mm). Flotacja tak zwana szlamowa, w której stosowano ziarno z sit o 200 otworach dała wynik podoby, a podnosiła koszty mielenia. Próby wykonano na flotowni Orzeł Biały: w 1, 2 i 3 komorach i jedną w 14 komorach; w technice używa się 17 komór. Aparat dwukomorowy zupełnie nie wystarcza. Jeżeli chodzi o energię, to czy będzie stosowana czysto mechaniczna, czy do podmuchu, to koszt jest jednakowy. O ile chodzi o odczynniki, to stosowane były: olejek z sosny amerykańskiej oraz flotol w środowisku alkalicznym i obydwa środki dały zupełnie dobre wyniki. Zasadniczo siarka flotuje się bardzo łatwo, łatwiej od blendy cynkowej i nieproporcjonalnie łatwiej od fosforytów.

Dyr. Płużański zwraca uwagę, że sprowadzenie pirytu zagranicznego ma tę wadę, że transport np. z Norwegii kosztuje drugie tyle, co sam piryt na miejscu. W swoim czasie były robione eksperymenty na dużą skalę, aby zmniejszyć koszt transportu przez sprowadzenie droższego surowca, jak np. najbogatszego w miedź. Takie wyjście ze względu na brak w kraju miedzi załatwiałoby dwie sprawy naraz. Zwolennikiem tego rodzaju załatwienia sprawy był inż. Stefanowski. Jednakże w owych czasach natrafiono na trudności

zaangażowania odpowiedniego kapitału oraz na trudności w związku z wydobyciem miedzi z wypałków pirytowych.

Inż. Cz. Wyszyński zapytuje odnośnie pewnych prawidłowości geologicznych, a mianowicie: jeżeli w wyższych warstwach występuje galman, to w dolnych może być blenda cynkowa; jeżeli w górnych znajduje się limonit, to w dolnych jest piryt; jeżeli w górnych warstwach jest markazyt, to w dolnych może być blenda. Chodzi o to, czy pokłady były badane do głębi, aby rozstrzygnąć te możliwości?

Dr Cz. Kuźniar: Złoża śląskie charakteryzują się tym, że kończą się na wapieniu podstawowym. W zachodniej części Śląska są rzeczywiście takie prawidłowości, ale to ma zastosowanie ograniczone terenowo tylko do wierceń na Śląsku. Nie jest wykluczone, że pod markazytem znajdą się złoża blendy. Należy podkreślić, że reguła Zemerona wskazuje prawidłowość lokalną, terenową.

Inż. WOJCIECH OLPIŃSKI
Stebnik

Siarka langbeinitu

Na Zjeździe Inżnierów Chemików w roku ubiegłym przedstawiłem zupełnie ogólnie problem redukcji langbeinitu. Siarka, której poświęcamy dzisiejsze zebranie jest jednym z produktów tej redukcji, oświetlę więc tę część zagadnienia. Dla otrzymania siarki wchodzi narazie w rachubę redukcja w retortach i do tej aparatury odnoszą się moje cyfry.

Jeżeli do langbeinitu wilgotnego (ok. 10% H_2O) dodamy 7% węgla to po związaniu wody redukcja, jak stwierdzono praktycznie, przebiega według następującego schematu:

$$K_2SO_4 \cdot 2{,}15\ MgSO_4 + 0{,}64\ H_2O + 2{,}58\ C = $$
$$= K_2SO_4 + 2{,}15\ MgO + 0{,}64\ SO_2 + 0{,}75\ S_2 + 2{,}58\ CO_2 + 0{,}64\ H_2O$$

Równanie powyższe zawiera 20% wody wprowadzonej z langbeinitem, gdyż reszta uchodzi zanim langbeinit osiągnie temperaturę redukcji i wodę tę można oddzielnie od właściwych gazów reakcyjnych odprowadzić. Otrzymamy więc z 1 kg mieszanki langbeinitu z węglem tj. z 1,73 mola langbeinitu następujące ilości gazów:

	mole	kg	litry	
			900°	120°
CO_2	4,47	0,197	429	145
H_2O	1,10	0,020	106	35
S_2	1,30	0,083	125	—
SO_2	1,10	0,070	106	35
Suma	7,97	0,370	766	215

Gazy ochłodzone i suszone tj. bez wody i siarki powinny zawierać 81% CO_2 i 19% SO_2.

Dla przykładu przytaczam rzeczywistą analizę:

CO_2 : 78,8%
COS : 0,3%
CS_2 : 0,2%
O_2 : 0,2%
CO : 0,0%
N_2 : 4,5%
SO_2 : 15,6%
H_2S : 0,3%

Cały szereg analiz wykazał, że ilość SO_2 w gazach z jednej retorty doświadczalnej waha się w granicach 15—20%, zaś ilość ubocznych produktów jest znikoma. Ilość siarki uchodzącej w formie elementarnej wynosi ok. 70% całej ilości siarki rozłożonego siarczanu magnezu. Praktycznie z 2310 kg wsadu mieszanki langbeinitowej o zawartości 403 kg S, otrzymano 1340 kg redukatu (mieszaniny K_2SO_4 i MgO) o zawartości 178 kg siarki w formie nierozłożonych siarczanów. Do gazów redukcyjnych przeszło zatem 225 kg siarki. W zwykłym osadniku skrzynkowym bez dodatkowej redukcji gazów złapano 145,5 kg zawartości 90,8% S, tj. 131,5 kg siarki czystej, co wynosi w stosunku do 225 kg, 58,5%. W rurach łączących osadnik z kominem stwierdzono osadzenie się dalszych ilości siarki, która przy swej bardzo drobnej strukturze w prymitywnym osadniku pozostać nie mogła, zatem obliczoną ze składu gazów ilość siarki elementarnej (70%) można uważać za potwierdzoną.

Z powyższych danych wynika, że ok. 70% siarki z rozłożonego $MgSO_4$ uchodzi z pieca wprost w formie elementarnej, pozostała zaś część przeważnie w formie SO_2. Doświadczenia stwierdziły możliwość dalszej redukcji dwutlenku siarki metanem, bez uprzedniego wydzielenia siarki elementarnej.

Stwierdzono to w ten sposób, że do części gazów z retorty dodawano w sposób ciągły metanu w odpowiednim stosunku i mieszaninę tę przeciągano przez rurę porcelanową z katalizatorem, ogrzaną elektrycznie do określonej temperatury. Jednocześnie analizowano surowe gazy retortowe i gazy po redukcji metanem. Gazy

o składzie poprzednio przytoczonym (15,6% SO_2, 0,3% H_2S itd.) po przejściu z dodatkiem metanu przez katalizator wykazały następujący skład:

CO_2 : 82,3%
COS : 0,6%
CS_2 : 0,9
CO : 2,1%
CH_4 : 0,6%
N_2 : 9,0%
SO_2 : 1,4%
H_2S : 2,2%

Mimo zatem obecności siarki elementarnej w gazach pierwotnych, metan reaguje głównie z SO_2, zawartość sumaryczna związków siarki w gazach spada o 70%.

Bilans drugiej tej reakji w głównych zarysach przedstawia następujące równanie:

$$0,64\ SO_2 + 0,23\ CH_4 = 0,23\ CO_2 + 0,46\ H_2O + + 0,18\ SO_2 + 0,23\ S_2.$$

Ilości gazów po tej reakcji będą następujące (jak poprzednio na 1 kg mieszanki).

	mole	kg	litry	
			900°	120°
CO_2	4,87	0,214	467	157
H_2O	1,90	0,034	182	61
S_2	1,70	0,109	163	—
SO_2	0,31	0,020	30	10
Razem	8,78	0,377	842	228

Po pierwszej i drugiej reakcji otrzymamy do 90% siarki w formie elementarnej, bez żadnych pośrednich operacji.

Obecnie laboratorium Chemicznej Stacji Doświadczalnej w Stebniku pracuje nad ustaleniem katalizatora dla redukcji SO_2 metanem w możliwie niskiej temperaturze, badania są na najlepszej drodze.

Uwypukliłem pewne szczegóły techniczne otrzymania siarki. Chciałbym też słów parę powiedzieć o opłacalności tego sposobu.

Przeróbka langbeinitu metodami mokrymi, które dawały tylko siarczan potasu, przy obecnie niskiej jego cenie eksportowej, nie opłaca się. To też nie zrealizowano jej mimo dokładnego opracowania szczegółów technicznych. Kalkulację zmienia oczywiście zjawienie się dalszych produktów, tlenku magnezu i siarki, jeżeli otrzymanie ich nie jest połączone z dalszymi znacznymi kosztami. W naszym wypadku dochodzi cała ogniowa przeróbka, jednak stadium otrzymania siarczanu potasu z rozłożonej w ten sposób soli jest znacznie prostsze, aniżeli wprost z langbeinitu. Dotychczasowy ruch małych urządzeń pozwala na stwierdzenie, że przy obecnych cenach siarczanu potasu, tlenku magnezu i siarki, fabrykacja będzie rentowna. Zawdzięczamy to oczywiście w dużej mierze taniemu a tak wygodnemu źródłu energii, jakim jest gaz ziemny.

Produkcja siarki z langbeinitu jest bliska realizacji, jednak ze stanowiska zagadnień surowcowych Państwa ważniejsze od technologii i rentowności jest pytanie, ile siarki z tego źródła kraj otrzyma. W procesie omawianym, jak kilkakrotnie zaznaczyłem jest siarka jednym z produktów. Na jedną tonę siarki musimy wyprodukować 2,5 t siarczanu potasu i 1,7 t tlenku magnezu. Produkcja siarki jest więc ograniczona chłonnością rynku pozostałych związków. W najbliższej przyszłości podejmujemy produkcję 60 t siarczanu potasu miesięcznie, tj. 25 t siarki, będzie to jeszcze produkcja próbna, dla ostatecznego zbadania urządzeń. Metą zaś, do której narazie dążymy jest 6 000 t K_2SO_4 tj. 2 500 t siarki rocznie. Ilość ta nie pokryje zapotrzebowania polskiego nawet obecnego, cóż mówić dopiero o ilościach większych w związku z rozwijającymi się licznymi działami przemysłu. Sądzę jednak, że żadna gałąź chemiczna zapotrzebowania siarki sama nie pokryje, może się to udać tylko przy wykorzystaniu wszystkich możliwych źródeł. Poza tym z wielu względów nader ważnych wydaje mi się korzystne powstanie ośrodka produkcyjnego siarki, niezależnego od surowca węglowego. Ze swej strony dokładamy wszelkich starań dla stworzenia takiego ośrodka.

D Y S K U S J A

Inż. W. Stanisz: Jako katalizator do tego procesu radzi wypróbować węgiel aktywowany.

Inż. Kuczewski zapytuje, czy otrzymywany tlenek magnezu w ilości 1,7 t na 1 t siarki mógłby być użyty do przemysłu hutniczego?

Inż. Chodakowski zapytuje, czy do redukcji samego langbeinitu nie może być użyty gaz ziemny?

Dr Boryniec zapytuje kiedy nastąpi uruchomienie produkcji siarki w ilości 2,5 tysiąca ton rocznie?

Inż. Z. Zalewski zapytuje, jaka jest czystość tlenku magnezu ze względu na przydatność dla produkcji Mg metalicznego oraz jako wyłożenia dla pewnych procesów elektrochemicznych.

Inż. W. Olpiński zaznacza, że kwestia tlenku magnezowego nie wchodziła w ramy jego referatu i dlatego ją pominął. Dla przemysłu krajowego jest ważne mieć taki surowiec. Były robione próby praktyczne formowania cegieł z tlenku magnezowego. Cegły te zostały wbudowane do pieca

Martenowskiego i w pracy zachowały się dobrze. Użyty materiał zawierał 85% MgO, a od zagranicznego różnił się tym, że posiadał mniej tlenku żelaza. Inne składniki tego materiału spełniają podobną rolę, która w zagranicznym spełnia tlenek żelaza. Proces redukcji langbeinitu gazem ziemnym trudny jest do opanowania; łatwiej jest operować węglem. Jeżeli chodziłoby o otrzymywanie siarczku potasowego, to wtedy można zastosować gaz ziemny. Produkcja w ilości 2,5 tysiąca ton siarki rocznie stanowi cel zamierzeń fabryki; termin realizacji jeszcze nie wiadomy. Czystość siarki jest 100%-wa. Jest ona jeszcze kwaśna z tego powodu, że ochładzano ją do temperatury niskiej z parą wodną. W urządzeniu obecnie budowanym będzie można wydzielić siarkę zupełnie czystą powyżej 100°. Czystość MgO nie uległa ostatnio zmianom, a zatem próbka przesłana swego czasu do Chem. Inst. Bad. jest dalej miarodajną.

Inż. Staufer: Redukcja metanem nie zachodzi tak jak węglem, bo to jest reakcja między fazą stałą i gazem. Jeżeli węgiel jest drobno sproszkowany i zmieszany z langbeinitem, wtedy każde ziarenko ma pewną dozę środka redukcyjnego. Przy redukcji metanu tworzy się dookoła ziarna powłoczka MgO, stabilizując proces i w tych warunkach langbeinit nie topi się. Do dalszej redukcji siarczanu magnezowego można użyć metanu, gdyż masa $K_2SO_4 + MgO$ jest porowata.

Inż. Szymon BOJANOWSKI
Orzegów, Górny Śląsk

Koksownie jako źródło siarki i jej związków

Produkty koksowni: koks, smoła, surowy benzol i gaz zawierają związki siarki pochodzące z przerabianego surowca, którym jest węgiel.

Przerabiany w naszych koksowniach węgiel zawiera średnio 0,6—1% siarki. Zawartość siarki w produktach koksowania zależna jest od zawartości i charakteru jej związków w węglu oraz od warunków koksowania.

Dane podawane w literaturze co do rozdziału siarki na poszczególne produkty koksowania są dość rozbieżne (niewątpliwie z powodu użycia do badań różnych węgli i innych warunków koksowania), nie będę ich więc tu przytaczał, podam natomiast wyniki zebrane na koksowniach polskich:

Z ogólnej ilości siarki zawartej w węglu

pozostaje w koksie	75—88%
przechodzi do smoły i benzolu ok.	3%
do gazu	22— 9%

Bilans siarki dla jednej z koksowni zestawiony na podstawie przeciętnych miesięcznych analiz przedstawiał się jak następuje:

Koks zawierał	84,4% siarki ogólnej
Smoła	2,2%
Benzol surowy	0,6%
Gaz	12,8%
Węgiel	100,0%

Koks (0,6—1% siarki) zawiera zazwyczaj większą część siarki użytego do koksowania węgla. Siarka stanowiąca w koksie zanieczyszczenie niepożądane zarówno dla procesów hutniczych jak i innych dziedzin zastosowania koksu, nie może być w sposób ekonomiczny bezpośrednio z niego otrzymywana. Możliwa tu jest jedynie droga pośrednia — przez zgazowanie koksu w generatorze na gaz wodny, który w przypadku użycia go do syntezy musi uledz odsiarkowaniu — mamy więc możliwość pośredniego wyzyskania części siarki zawartej w koksie; część jej pozostaje w popiele.

Smoła i benzol surowy zawierają siarkę w ilości 0,3—0,5% (ogólnie ok. 3% siarki węgla) pod postacią przeważnie związków organicznych. Stanowi ona zanieczyszczenie niepożądane i zostaje w czasie przeróbki usunięta, przechodząc do produktów odpadkowych. Wyzyskanie siarki z tego źródła nie jest stosowane i nie wydaje się możliwe.

W gazie koksowniczym siarka występuje przeważnie pod postacią siarkowodoru (95—98% całej ilości siarki) i dwusiarczku węgla oraz niewielkiej ilości związków organicznych.

Z analiz podanych przez nasze koksownie wynika, że zawartość siarki w gazie koksowniczym waha się w granicach 2,4—4,6 g siarki/m^3, średnio można przyjąć ok. 3 g/m^3. Cyfra ta jest niższa od cyfry podanej przeze mnie w referacie wygłoszonym na Zjeździe w roku ubiegłym, ale jest ona oparta jak i poprzednia na wynikach podanych przez poszczególne koksownie. Wyniki analiz tegorocznych są do siebie bardziej zbliżone, niemniej trzeba je przyjąć również z pewnym zastrzeżeniem, gdyż koksownie stałej kontroli siarki w gazie przeważnie nie prowadzą, cytowane cyfry oparte są na stosunkowo niewielkiej liczbie pomiarów, przeprowadzanych w krótkim okresie czasu.

Przy bezpośrednim zastosowaniu gazu na koksowni do opalania pieców lub kotłów nie zwraca się uwagi na zawartość siarki w gazie, w wypadku natomiast użycia gazu do zasilania przewodów dalekobieżnych musi on być starannie odsiarkowany zarówno z uwagi na korozję przewodów i aparatów pomiarowych, jak również ze

względu na zastosowanie gazu w różnych dziedzinach.

Odsiarkowanie gazu znane od dość dawna w gazownictwie stało się ważnym zagadnieniem dla koksowni z chwilą, gdy koksownie zaczęły przesyłać nadmiar gazu na większą odległość. Zagadnienie to początkowo traktowane było jako problem oczyszczania gazu, czego dowodem może służyć fakt, że istniały metody odsiarkowywania, w których usunięty z gazu siarkowodór wypuszczany był w powietrze lub spalany pod kotłami (metoda Seabord). Dopiero w ostatnich czasach zwrócono uwagę na wyzyskanie tego źródła do zaopatrywania kraju w siarkę lub jej związki. Dlatego też przeglądając najnowsze metody odsiarkowywania zauważymy, że przejawia się w nich dążenie do najlepszego wyzyskania siarki.

Odsiarkowywanie wymaga zawsze pewnych kosztów obciążających produkcję gazu, gdyż:

1. otrzymany produkt (siarka) — jest tani,

2. dla otrzymania 1 t siarki trzeba odsiarkować 150 000 m^3 do 350 000 m^3 gazu,

3. odsiarkowanie musi być przeprowadzone dokładnie, normy niemieckie dopuszczają w 100 m^3 gazu 1 g H_2S i 25 g siarki organicznej. Zmusza to do budowy wydatnej, kosztownej aparatury. To też w warunkach normalnych czynnikiem decydującym o odsiarkowaniu gazu jest jego zastosowanie, kwestia otrzymywania siarki lub jej związków może decydować jedynie o wyborze metody.

Koksownie polskie nie odsiarkowują wyprodukowanego gazu, zużywając go do opalania pieców koksowniczych i kotłowni; część gazu zużywają huty, które być może na skutek stosunkowo niskiej zawartości siarki w gazie naszych koksowni nie wymagają odsiarkowywania.

Za granicą do odsiarkowania gazu stosuje się metody suche i metody mokre.

Koksownie niemieckie większość gazu, bo ok. 77% odsiarkowują na drodze suchej, z uwagi na to, że gazownie stosują prawie wyłącznie tę metodę, nie będę o niej mówił, gdyż będzie ona tematem referatu następnego.

Z metod odsiarkowywania na drodze mokrej znane są metody:

1. odsiarkowywania gazu przy pomocy roztworów alkalicznych: amoniaku, sody, węglanu potasu — (metody Petita i Seabord);

2. odsiarkowywanie przy pomocy roztworów soli żelaza (metoda I. G. roztwory soli żelaza i słabych kwasów organicznych) i zawiesin wodorotlenku żelazowego w roztworze sody (Ferrox Process) lub amoniaku (Gesellschaft für Kohlentechnik);

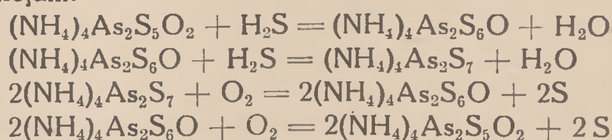
3. odsiarkowywanie przy pomocy roztworów soli innych metali (metoda Thylox).

Należy wyliczyć tu również stosowaną w Ameryce do odsiarkowywania gazów pochodzących z krakowania metodę fenolanową.

Z odsiarkowywaniem gazu przy pomocy roztworu amoniaku spotykamy się na koksowniach posiadających metodę pośrednią otrzymywania siarczanu amonu. Na płuczkach amoniakalnych woda wypłukując amoniak usuwa jednocześnie z gazu część siarkowodoru (do 30%), który następnie z aparatów odpędzających przechodzi przez sytnik, uchodząc z parami i gazami sytnika. Niektóre koksownie pary z sytnika wypuszczają w powietrze obniżając w ten sposób zawartość siarki w gazie końcowym. Inne koksownie z uwagi na pewną zawartość amoniaku w parach z sytnika zawracają je do gazu surowego; w tym wypadku siarkowodór wraca ponownie do gazu. Istnieją metody wyzyskania siarki z par sytnika, tu należy opisane przez Gluuda, Klempta i Brodkorba urządzenie na koksowni Viktoria, Lünen. Gazy i pary z sytnika po ochłodzeniu do 35—40° przepuszcza się przez płuczkę zraszaną cieczą zawierającą zawiesinę wodorotlenku żelazowego w roztworze amoniaku; następnie w utleniaczu przepuszcza się przez ciecz odsiarkowującą powietrze otrzymując siarkę w postaci szlamu.

Inna metoda (Lurgi) polega na utlenianiu siarkowodoru z par sytnika na kwas siarkowy na kontakcie wanadowym i wyzyskaniu otrzymanego kwasu do produkcji siarczanu amonu.

Spośród metod odsiarkowywania gazu na drodze mokrej najszersze zastosowanie znalazła metoda Thylox, polegająca na odsiarkowywaniu gazu roztworem pięciotioarsenianiu. Odsiarkowanie prowadzi się w płuczce zraszanej cieczą chłonną, regeneracja cieczy następuje przy pomocy powietrza. Otrzymuje się siarkę w postaci pasty 60—70%-ej, a po stopieniu i przedestylowaniu o zawartości 99,94% czystego produktu. Początkowo stosowano pięciotioarsenian sodowy (Soda-Thylox) następnie ze względu na dostępność amoniaku — pięciotioarsenian amonowy otrzymany przez rozpuszczenie As_2O_3 w amoniaku (Amoniak-Thylox). Proces przebiega zgodnie reakcjami



$$(NH_4)_4As_2S_5O_2 + H_2S = (NH_4)_4As_2S_6O + H_2O$$
$$(NH_4)_4As_2S_6O + H_2S = (NH_4)_4As_2S_7 + H_2O$$
$$2(NH_4)_4As_2S_7 + O_2 = 2(NH_4)_4As_2S_6O + 2S$$
$$2(NH_4)_4As_2S_6O + O_2 = 2(NH_4)_4As_2S_5O_2 + 2S$$

Ponieważ wydajność odsiarkowania wynosi tutaj ok. 98% dla dokładniejszego usunięcia siarki stosuje się odsiarkowanie suche, skrzynie mają jednak znacznie mniejsze wymiary i masa wymieniana jest rzadziej niż przy metodzie suchej. Zużycie As_2O_3 na 1 t wyprodukowanej siarki wynosi ok. 20 kg.

Koszta odsiarkowania podawane są na 20 do 30 fen./1000 m³ dla zakładów dużych i 50—70 fen./1000 m³ dla zakładów średnich.

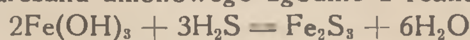
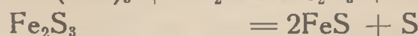
Osobną grupę stanowią metody prowadzące do otrzymywania bezpośrednio z amoniaku i siarkowodoru zawartych w gazie siarczanu amonu.

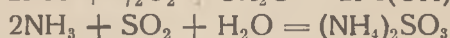
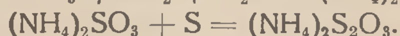
Fakt, że gaz surowy zawiera amoniak i siarkowodór podsuwał myśl, aby siarkowodór z gazu utlenić, a otrzymany kwas siarkowy związać z amoniakiem otrzymując siarczan amonu. W ten sposób w jednej operacji osiągnęłoby się odsiarkowanie gazu i wytworzenie siarczanu amonu bez użycia drogiego kwasu siarkowego, który w znacznym stopniu obciąża produkcję siarczanu amonu.

Pierwsze próby wykonane były przez Burkheisera, następnie przez Felda (metoda polytionatowa) nie znalazły one jednak z powodu trudności technicznych szerszego zastosowania.

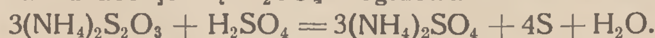
W roku 1933 na koksowni Kaiserstuhl wybudowane zostało urządzenie do odsiarkowywania 100 000 m³ gazu na dobę z jednoczesnym otrzymaniem siarczanu amonu metodą „Gesellschaft für Kohlentechnik".

Z gazu koksowniczego zawierającego NH_3 i H_2S po skondensowaniu smoły usuwa się cyjanowodór (np. metodą rodanową) i podobnie jak w zwykłej metodzie Ges. f. Kohlent. gaz przepuszcza się przez płuczkę zraszaną zawiesiną wodorotlenku żelazowego w amoniaku, jednocześnie dodaje się dwutlenku siarki pochodzącego ze spalenia siarki lub pirytów; otrzymuje się roztwór tiosiarczanu amonowego zgodnie z reakcjami:


$$2Fe(OH)_3 + 3H_2S = Fe_2S_3 + 6H_2O$$

$$Fe_2S_3 = 2FeS + S$$

$$2FeS + {}^3/_2O_2 + 3H_2O = 2Fe(OH)_3 + 2S$$

$$2NH_3 + SO_2 + H_2O = (NH_4)_2SO_3$$

$$(NH_4)_2SO_3 + S = (NH_4)_2S_2O_3.$$

Po odfiltrowaniu zawiesiny $Fe(OH)_3$ do roztworu dodaje się H_2SO_4 i ogrzewa


$$3(NH_4)_2S_2O_3 + H_2SO_4 = 3(NH_4)_2SO_4 + 4S + H_2O.$$

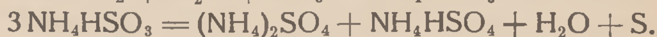
W rezultacie otrzymuje się siarczan amonu i siarkę elementarną.

Zużycie kwasu siarkowego wynosi ok. $^1/_3$ ilości kwasu potrzebnego przy metodzie sytnikowej.

Najnowszą metodą jest metoda Katasulf. Według metody tej wybudowano na koksowni Auguste Victoria w Hüls w 1930 r. urządzenie na przeróbkę 500—600 m³/godz., w 1934 r. na 7 000 m³/godz. i na początku 1936 r. 32 000 m³ gazu/godz. = = 768 000 m³/dobę. Już sam fakt takiej rozbudowy dowodzi, że metoda wytrzymała próbę życia. Polega ona w pierwszej fazie na katalitycznym utlenieniu w temperaturze ok. 450° zawartego w gazie siarkowodoru na kontakcie żelazo-niklowym uaktywnionym wanadem i molibdenem (po uprzednim dodaniu do gazu powietrza) na SO_2, który zostaje wypłukany z gazu razem z amoniakiem tworząc siarczyn amonu. Otrzymany roztwór siarczynu w drugiej fazie po zakwaszeniu ogrzany pod ciśnieniem przechodzi w siarczan amonu, kwaśny siarczan amonu, wydziela się przytem siarka elementarna.

Przebieg metody charakteryzyją reakcje:


$$2\,H_2S + 3\,O_2 = 2\,H_2O + 2\,SO_2$$

$$SO_2 + H_2O + NH_3 = NH_4HSO_3$$

$$3\,NH_4HSO_3 = (NH_4)_2SO_4 + NH_4HSO_4 + H_2O + S.$$

Roztwór zobojętnia się amoniakiem i stęża w aparatach wyparnych, poczem wykrystalizowuje siarczan amonu.

Jasną jest rzeczą, że metoda ta jest racjonalna, gdy stosunek zawartości w gazie amoniaku do siarki wyraża się cyframi 1 : 1 lub jest jego bliski. W tym wypadku ze względu na tworzenie się siarki elementarnej zużycie kwasu siarkowego wynosi ok. 25⁰/₀ zużycia metodą półpośrednią lub pośrednią. W wypadku przewagi amoniaku trzeba uzupełniać brak siarki kwasem siarkowym lub produkować wodę amoniakalną.

Metoda ta ma być nie droższa od metody z sytnikiem; zapewnia ona korzyści w postaci usunięcia siarkowodoru z gazu przed płuczkami benzolowymi, co niewątpliwie dodatnio odbija się zarówno na pracy benzolowni jak i jej produktach.

W naszych warunkach, gdy stosunek NH_3 do H_2S wyraża się cyframi 9 : 3 zastosowanie tej metody nie wydaje się słuszne.

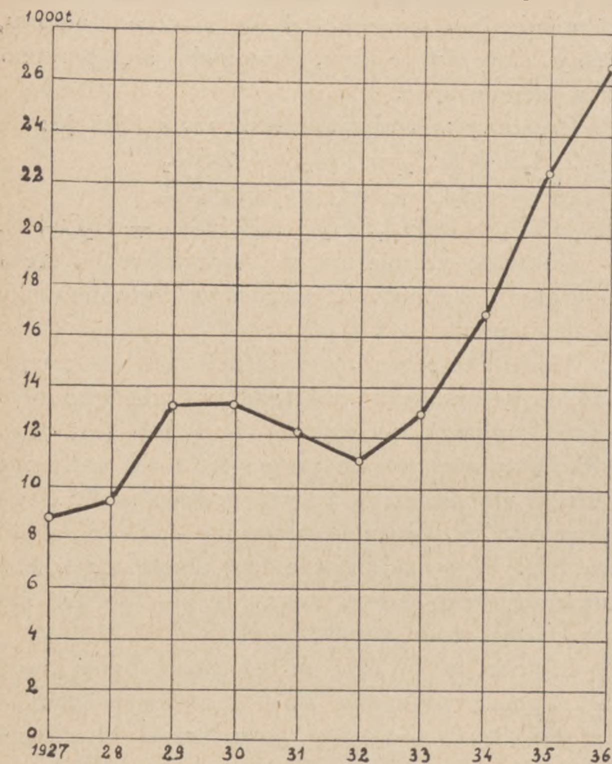
Na zakończenie podaję tabele ilustrujące ilości siarki zawarte w węglu i gazie naszych koksowni i cyfry dotyczące zawartości i produkcji siarki na koksowniach niemieckich.

Tabela 1.

Rok	Ilość siarki w przerabianym przez koksownie węglu	Ilość siarki w gazie	40⁰/₀ ilości siarki gazu
1930	—	2 082 t	832,8 t
1931	16 533 t	1 692 „	676,8 „
1932	13 554 „	1 446 „	578,4 „
1933	14 427 „	1 563 „	625,2 „
1934	16 362 „	1 758 „	703,2 „
1935	16 812 „	1 821 „	728,4 „
1936	19 494 „	2 169 „	867,6 „
1937	25 776 „	2 754 „	1 101,6 „
1938 przewidywane	28 278 „	3 027 „	1 210,8 „

Tabela 1 ilustruje w kolumnie drugiej ogólną zawartość siarki w węglu przerabianym przez koksownie polskie przyjmując zawartość siarki na 0,9⁰/₀; w kolumnie trzeciej podana jest ogólna zawartość siarki w gazie przyjmując zawartość jej na 3 gr/m³; w kolumnie ostatniej podana jest

ilość siarki, która mogłaby być uzyskana z gazów koksowniczych w wypadku najdalej posuniętej gazyfikacji przy pomocy gazu koksowniczego. Dane powyższe traktowane orientacyjnie, obliczane są raczej pesymistycznie, mimo to wykazują, że gaz koksowniczy stanowi poważne źródło siarki, które mogłoby być wyzyskane w wypadku gazyfikacji Zagłębia Węglowego gazem koksowniczym.



Rys. 1.

Rys. 1. ilustruje produkcję siarki z gazu koksowniczego w Niemczech.

Tabela 2.

	1937 r.	1938 r.
Ogólna ilość siarki w gazie	88 128 t	107 000 t
Ilość siarki otrzymana przy czyszczeniu gazu	29 386 „	43 000 „
Siarka otrzymana syst. Lurgi	—	3 500 „

Tabela 2. podaje ogólną ilość siarki zawartą w gazie koksowniczym wszystkich koksowni niemieckich w 1937 r., przewidywaną na rok 1938 oraz ilości siarki elementarnej jak i innych jej związków.

Dr Inż. B. ROGA

Masa pogazowa jako źródło siarki

Zagadnienie produkcji siarki w kraju ważne jest zarówno ze względu na te procesy technologiczne, w których może być użyta bądź siarka wolna bądź też związki siarkowe, jak przede wszystkim ze względu na te procesy chemiczne, dla których niezbędna jest siarka w stanie wolnym.

Do ważniejszych zastosowań tej grupy należy produkcja dwusiarczku węgla, wulkanizacja kauczuku, wyrób prochu czarnego, materiałów pirotechnicznych, zapałek, produkcja chlorków siarki (iperyt), ultramaryny, kitów kwasoodpornych i elektrotechnicznych oraz pewnych środków do walki ze szkodnikami roślinnymi. Wzrost produkcji wyżej wymienionych artykułów pociąga za sobą stałe zwiększanie się importu siarki do Polski, jak o tym świadczy niżej podana tabela.

Import siarki do Polski.

Rok	Ilość siarki importowanej w tonach
1932	1 604
1933	1 894
1934	2 484
1935	4 145
1936	4 801
1937	5 873

Stały wzrost spożycia siarki w Polsce wskazuje na konieczność uruchomienia wszelkich możliwych metod produkcji siarki w Polsce, a zatem i produkcji siarki pochodzenia węglowego.

Przed przystąpieniem do właściwego tematu możliwości otrzymywania siarki wolnej w gazowniach z masy pogazowej metodą ekstrakcji, należy poświęcić kilka słów występowaniu siarki w różnych produktach odgazowywania węgla.

Surowiec, tzn. węgiel kamienny, zawiera przeciętnie od 0,5—2% siarki w formie różnych związków. W węglach wydobywanych w Polskim Zagłębiu Węglowym przeciętna zawartość siarki jest stosunkowo nieduża, gdyż wynosi ok. 0,9%S. Wprawdzie z punktu widzenia problemu otrzymywania siarki możnaby to uważać za mniej korzystne, musimy pamiętać, że w zasadzie siarka w węglu i jego produktach jest składnikiem niepożądanym i właśnie niska zawartość siarki w węglu polskim jest jedną z zalet, którą nasz węgiel eksportowy góruje nad węglami obcych krajów.

Podczas odgazowywania związki siarkowe zawarte w węglu, na skutek różnorodnych reakcyj chemicznych, dają nowe związki siarki, występujące we wszystkich produktach odgazowania: w gazie, koksie, smole i wodzie pogazowej. Oto

przykład procentowego rozdziału siarki między produkty odgazowywania węgla:

Zawartość siarki w produktach suchej destylacji węgla:

a) Gaz	ca 44%	siarki zawartej w węglu
b) Koks	„ 45%	„ „ „ „
c) Smoła	„ 4%	„ „ „ „
d) Woda pogazowa	„ 7%	„ „ „ „
Razem	100%	

W gazie siarka występuje głównie jako siarkowodór, w koksie w postaci siarczków i siarczanów oraz związków organicznych, w smole jako związki organiczne i wreszcie w wodzie pogazowej, jako siarczek amonu, rodanek amonu i sole amonowe tlenowych kwasów siarki.

Przedmiotem niniejszego referatu będzie wyłącznie siarka zawarta w gazie węglowym, gdyż siarka zawarta w innych produktach odgazowania węgla bądź nie daje się z nich wyodrębnić jak np. siarka w koksie, bądź też, jak w przypadku smoły i wody pogazowej, stanowi nieznaczną pozycję w „bilansie siarkowym" odgazowanego węgla.

Mówiąc o siarce zawartej w gazie węglowym należy podkreślić dwojaki charakter tego zagadnienia: z jednej strony istnieje konieczność usunięcia siarki z gazu miejskiego, z drugiej strony wyłania się możliwość otrzymywania siarki z masy pogazowej, produktu odpadkowego gazowni.

Konieczność usuwania siarkowodoru z gazu węglowego wypływa ze szkodliwych skutków, jakie mógłby powodować SO_2 powstający podczas spalania gazu. W niektórych państwach istnieją przepisy prawne, ustalające dopuszczalną zawartość siarki w gazie miejskim, np. normy niemieckie jako maksimum przewidują 1 g siarkowodoru i 25 g siarki organicznej w 100 m^3 gazu. Gaz miejski produkowany przez Gazownię Miejską m. st. Warszawy jest oczyszczony zupełnie z siarkowodoru, zaś ilość siarki organicznej jest bardzo mała, bo wynosi mniej niż 13 $g/100\ m^3$.

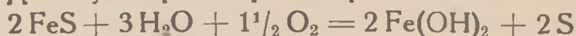
Najstarszą metodą oczyszczania gazu od siarkowodoru, wprowadzoną w pierwszych dziesięcioleciach XIX wieku było przepuszczenie gazu przez wapno, które ustąpiło wkrótce miejsca masom czyszczącym, zawierających wodorotlenek żelaza. Sposób ten praktykuje się do dnia dzisiejszego. Jest to najbardziej rozpowszechniony sposób oczyszczania gazu tzw. „suchy". Gazownie polskie oczyszczają gaz wyłącznie tą metodą.

Wodorotlenek żelazowy, zawarty w masie czyszczącej, pochłania siarkowodór według reakcji:



$$2\,Fe(OH)_3 + 3\,H_2S = 2\,FeS + S + 6\,H_2O$$

Chłonienie siarkowodoru ustałoby zupełnie z chwilą całkowitego wyczerpania się wodorotlenku żelaza. Zapobiegamy temu, stosując regenerację masy za pomocą tlenu powietrza:



$$2\,FeS + 3\,H_2O + 1^1/_2\,O_2 = 2\,Fe(OH)_2 + 2\,S$$

Regenerację prowadzi się albo w sposób ciągły przez stałe dodawanie obliczonej ilości powietrza do gazu przed oczyszczalnikami, albo periodycznie — przez okresowe usuwanie masy z oczyszczalników i pozostawienie jej przez pewien czas na otwartym powietrzu. Pierwszy sposób, ciągły, sprowadza obie wymienione reakcje do jednego procesu, który zachodzi stale w oczyszczalnikach według równania:



$$2\,H_2S + O_2 = 2\,H_2O + 2\,S$$

Sposób ciągły jest niewątpliwie ekonomiczniejszy, niż periodyczny, gdyż pozwala uniknąć ciągłych przeładunków masy, co jest i kosztowne i kłopotliwe z uwagi na możliwość zatrucia się robotników gazem lub samozapalenia się siarczku żelaza. Oczywiście przy regeneracji ciągłej konieczną jest rzeczą stosowanie mas czyszczących wysokowartościowych, które odznaczają się tym, że:

a) chłoną dużo siarkowodoru i stosunkowo szybko,

b) regenerują się szybko i całkowicie.

Badania wykonane w laboratorium Warszawskiej Gazowni Miejskiej przez inż. K. Muszkata wykazały, że wymienionym warunkom najlepiej odpowiadają masy czyszczące sztuczne, które są produktami odpadkowymi z przeróbki boksytu. Masy naturalne, występujące w przyrodzie w postaci rudy darniowej, posiadają wprawdzie zdolność wiązania większych ilości siarkowodoru, ale chłoną go wolniej i regenerują się znacznie gorzej, niż masy sztuczne. Wysokosprawne masy sztuczne (masa Lux'a, masa Lauta i in.) nie wymagają oczyszczalników o zbyt wielkiej pojemności.

Niezależnie od tego, w jaki sposób odbywa się regeneracja, masa traci z biegiem czasu swoją aktywność i wreszcie staje się niezdatna do użytku. Stopniowy zanik aktywności tłumaczymy sobie nagromadzeniem się w masie czyszczącej różnych produktów reakcyj ubocznych oraz zmniejszeniem powierzchni masy czyszczącej przez smołę, która pomimo przejścia przez odsmalacze przedostaje się w nieznacznych ilościach do oczyszczalników. Masa czyszcząca zużyta, którą będziemy krótko nazywać pogazową, zawiera ok. 50% wolnej siarki, zatem jest to surowiec z punku widzenia technicznego bardzo interesujący. Mimo to gazownie dotychczas oddawały masę pogazową po bardzo niskich cenach fabrykom kwasu siarkowego, co wobec importu siarki do Polski trzeba uznać za objaw gospodarki nieracjonalnej.

Instalacja do oczyszczania gazu za pomocą mas czyszczących składa się z jednego lub więcej zespołów oczyszczalników, łączonych systemem

bateryjnym. Oczyszczalniki stanowią płaskie skrzynie żelazne, zawierające masę czyszczącą, rozłożoną warstwami wysokości 20—60 cm na drewnianych rusztach. Szybkość gazu przechodzącego przez masę wynosi zazwyczaj 5—7 mm/sek. Na każde 1000 m^3 dobowej produkcji gazu przyjmuje się minimum 2 m^2 powierzchni oczyszczalnika. Czas zetknięcia gazu z masą powinien wynosić ok. 8 minut. W Gazowni Warszawskiej przy produkcji rocznej ponad 60 milionów m^3 gazu, oczyszczalniki wraz z urządzeniami pomocniczymi zajmują teren 2600 m^2, z czego wynika, że suchy sposób oczyszczania gazu stosowany w Polsce i w większości gazowni zagranicznych wymaga stósunkowo dość dużych terenów. Wadę tę próbowano usunąć za granicą przez budowę oczyszczalników wieżowych, przez co osiągnięto 4-krotnie większą sprawność na m^2.

Opisany wyżej „suchy“ sposób oczyszczania gazu oparty na działaniu mas czyszczących ma jednak również niezaprzeczone zalety: jest pewny w działaniu, usuwa z gazu prócz siarkowodoru związki cyjanowe oraz resztę mgły smołowej, jest łatwy w obsłudze, nie wymaga zatrudnienia specjalnego personelu i użycia stale działających urządzeń mechanicznych. Koszt oczyszczania gazu tym systemem w warunkach polskich przypuszczalnie wynosi ok. 0,1 gr/m^3.

Należy przypuszczać, że gazownie nieprędko przejdą z omówionego sposobu na inny, np. na któryś z rozpowszechniających się obecnie w koksownictwie sposobów mokrych. Należy tu podkreślić, że według ostatnich publikacyj niemieckich koksownie w zagłębiu Ruhr 77% oczyszczanego gazu przepuściły przez oczyszczalniki suche, a tylko 23% przypadło na metody mokre. Na rok 1938 przewiduje się stosunek 80 : 20.

Do niedawna jedynym celem odsiarczania gazu węglowego było usunięcie siarkowodoru. Swobodna międzynarodowa wymiana surowców, możność pokrycia każdego zapotrzebowania siarką naturalną, wszystkie związane z tym okoliczności sprawiły, że zagadnienie wykorzystania siarki zawartej w gazie węglowym nie narzucało się z taką oczywistością, jak w czasach obecnych.

Ponieważ jednak masa pogazowa zawiera ok. 50% siarki, przy rozważaniu różnych metod produkcji siarki w Polsce materiał ten musi być w pierwszym rzędzie wzięty pod uwagę.

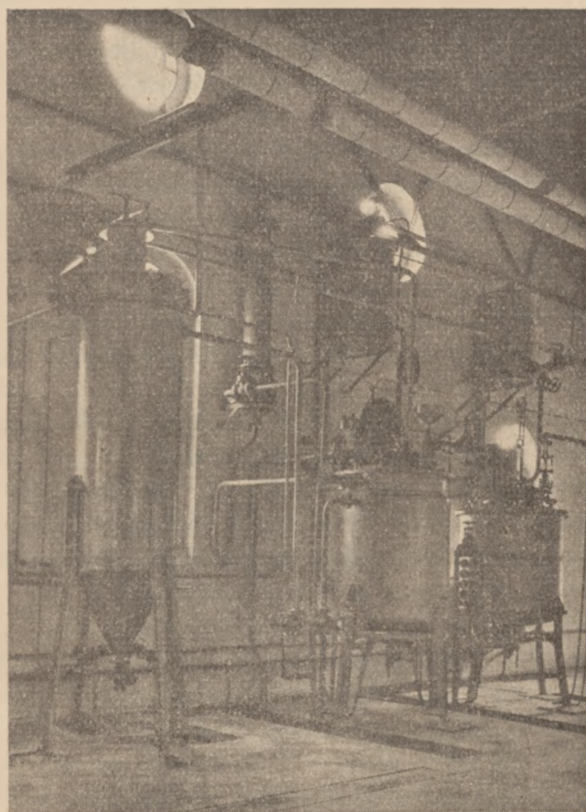
Z wielu proponowanych sposobów otrzymywania siarki z masy pogazowej najwięcej zalet posiadają niewątpliwie metody oparte na ekstrakcji. Dobrą stroną tych metod jest przede wszystkim to, że stosowana przy ekstrakcji podwyższona temperatura nie niszczy struktury masy, co umożliwia reaktywację masy odsiarczonej. Jeżeli chodzi o wybór rozpuszczalnika do ekstrakcji siarki kierujemy się tu nie tylko zdolnością rozpuszczania, ale i innymi własnościami, jak temperatura wrzenia, ciepło parowania, palność, toksyczność, powodowanie korozji itp.

Z porównania rozpuszczalności siarki w różnych rozpuszczalnikach widać, że znakomitym rozpuszczalnikiem siarki jest dwusiarczek węgla. Istniejące za granicą instalacje do ekstrakcji siarki pracują przeważnie w oparciu o ten rozpuszczalnik. Naszym pierwotnym zamiarem było również zastosowanie w Fabryce Chemicznej Gazowni Miejskiej m. st. Warszawy dwusiarczku węgla do ekstrakcji siarki. Jednak po rozważeniu sprawy doszliśmy do wniosku, że ze względu na bezpieczeństwo pracy należy szukać innego rozpuszczalnika. W wyniku prób laboratoryjnych rozpuszczalnikiem o wybitnych zaletach okazał się trójchloretylen $CHCl = CCl_2$. Jest on niepalny, nietrujący, nie powoduje korozji, posiada dość niską temperaturę wrzenia (87°) i bardzo niskie ciepło parowania (56,5 kcal/kg), ciężar właściwy = 1,47. Cena jego jest stosunkowo niewysoka (ok. 1,60 zł za kg). Rozpuszczalność siarki w trójchloretylenie jest wprawdzie niewielka, co pociąga za sobą konieczność operowania większymi niż w przypadku dwusiarczku węgla ilościami roztworu, jednak wymienione zalety skłoniły nas do wyboru tego właśnie rozpuszczalnika.

Siarka wyekstrahowana trójchloretylenem jest zanieczyszczona kilkoma procentami substancyj o charakterze smołowym. Siarka ta tzw. „siarka surowa“ ma wygląd ciemnobrunatnych kryształów, temperaturę topnienia ok. 100°, zapalona pokrywa się cienką warstewką koksiku i gaśnie. Do niektórych procesów technologicznych produkowana w Gazowni Warszawskiej siarka surowa mogłaby się w zupełności nadawać, np. do produkcji dwusiarczku węgla, do chlorowania lub wulkanizacji kauczuku, przy czym badania wykonane w Wojskowym Instytucie Przeciwgazowym wykazały, że wymieniona siarka surowa nie tylko nadaje się w zupełności do wulkanizacji kauczuku, ale jest lepsza od siarki czystej, gdyż opóźnia starzenie się gumy.

Przestudiowanie i sprawdzenie podanych w literaturze sposobów oczyszczania siarki zawierającej domieszki organiczne doprowadziły nas do wniosku, że sposoby te są nieskuteczne lub zbyt kosztowne. Laboratorium Fabryki Chemicznej Gazowni Miejskiej m. st. Warszawy w wyniku trudnych i systematycznych badań opracowało zupełnie oryginalną i niedrogą metodę rafinacji siarki surowej, która prowadzi do otrzymania pięknej, żółtej siarki o czystości powyżej 99,5%.

Wobec pozytywnych wyników otrzymanych w laboratorium inżynierowie Fabryki Chemicznej Gazowni Miejskiej pp. Sobierański i Muszkat opracowali odpowiednią aparaturę do ekstrakcji siarki z masy pogazowej. W kwietniu br. przeprowadzone zostały pierwsze próby produkcji siarki surowej i rafinowanej w aparaturze technicznej. Próby te wypadły zupełnie pomyślnie i dały sposobność do wprowadzenia pewnych ulepszeń i dalszego powiększania zdolności produkcyjnej aparatury do otrzymywania siarki w Gazowni Miejskiej m. st. W-wy. Powiększona instalacja obliczona



Rys. 1.
Aparatura do ekstrakcji siarki z masy pogazowej w Warszawskiej Gazowni Miejskiej.

jest na całkowity przerób rocznej produkcji masy pogazowej Warszawskiej Gazowni Miejskiej tzn. ok. 400—500 t masy rocznie, co odpowiada przeszło 200 t siarki rocznie. W bieżącym roku budżetowym Fabryka Chemiczna Gazowni Miejskiej wyprodukuje w przybliżeniu ok. 150 t siarki.

Szczegółowe dane do zużycia pary, wody, kosztów rafinacji, robocizny, strat rozpuszczalnika itp. mogą być opublikowane dopiero po zebraniu większego materiału ruchowego tzn. po pracy tej aparatury przez dłuższy czas.

Otrzymanie siarki z masy pogazowej metodą ekstrakcji należy uznać za całkowicie rozwiązane. Już w obecnych warunkach produkcja siarki metodą ekstrakcji jest opłacalna, rentowność tej metody będzie jednak dopiero znaczna wówczas, kiedy uda się w skali technicznej wykorzystać pozostałość poekstrakcyjną tzn. przez odpowiednią przeróbkę przywrócić masie pogazowej jej pierwotną aktywność. Laboratorium Fabryki Chemicznej opracowało metodę reaktywacji, która prowadzi do otrzymania z pozostałości poekstrakcyjnej, masy czyszczącej o aktywności identycznej z aktywnością masy świeżej. Metoda ta będzie obecnie sprawdzana na skalę półtechniczną i w razie dobrych wyników Gazownia Warszawska przystąpi do jej realizacji na skalę fabryczną. Dzięki temu rozwiązaniu będziemy mogli z jednej strony produkować siarkę, z drugiej zaś regenerować masę poekstrakcyjną, co w konsekwencji pozwoli również zmniejszyć częściowo import świeżej masy.

Na zakończenie wyłania się pytanie, ile siarki rocznie mogłyby wyprodukować polskie gazownie. Przy produkcji rocznej gazowni ok. 160 milionów m^3 i założeniu, że gaz zawiera przeciętnie 7 g siarki w m^3, otrzymamy ok. 1 100 t siarki zawartej w gazie. Należy jednak pamiętać, że o uruchomieniu ekstrakcji siarki w każdej ze 106 gazowni nie może być mowy, gdyż przy zbyt małej produkcji te rzeczy się nie opłacą. W rachubę wchodzą tylko gazownie większe oraz te gazownie mniejsze, które są skupione terenowo (poznańskie i pomorskie). W obecnym stanie rzeczy jako maksymalną zdolność produkcyjną można przyjąć ok. 700 ton siarki rocznie tzn. ok. 2/3 ilości obliczonej teoretycznie.

Prócz siarki z gazu produkowanego w gazowniach musimy jeszcze uwzględnić część siarki z gazów koksowniczych. Otóż biorąc pod uwagę całkowitą ilość siarki, jaką mogą dostarczyć gazownie oraz ilość siarki dostępnej z tej części gazu koksowniczego, która może być oddana przez koksownie na cele gazyfikacji Polskiego Zagłębia Węglowego, należy stwierdzić, że z tych obydwóch źródeł można uzyskać razem przeszło 2 000 ton siarki rocznie, co stanowi pokaźną ilość, bo więcej niż 1/3 obecnego importu siarki.

Dr Inż. T. PIECHOWICZ
Nowy Bytom, Huta Pokój.

Huty żelazne jako źródło siarki i jej związków

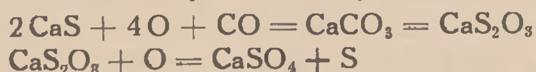
Huty żelazne jako źródło siarki nie wchodziły dotąd praktycznie w rachubę. Jeżeli jednak robi się przegląd wszystkich możliwości uzyskania siarki w kraju, z pominięciem importu, to trzeba się zastanowić także nad tym, w jakim stopniu hutnictwo żelazne może się przyczynić do osiągnięcia samowystarczalności na tym odcinku. Nie ulega bowiem wątpliwości, że ilości siarki, które przechodzą przez huty są wcale poważne: licząc 2% w stosunku do ilości żelaza we wsadzie wielkich pieców, otrzymamy dla dzisiejszej produkcji surówki liczbę ok. 14000 t siarki rocznie przechodzącej przez huty; oczywiście jest to tylko liczba orientacyjna, podająca rząd wielkości. Jest także jasne, że żadna metoda nie może uruchomić całej ilości tej siarki, przeciwnie znaczna część jej zostanie zawsze w wytworach wielkiego pieca, to jest w surówce i żużlu.

W wielkim piecu siarka dzieli się między żelazo i żużel w pewnym stosunku zależnym od zasadowości żużla i zawartości manganu we wsadzie. Dąży się do uzyskania surówki o jak najmniejszej ilości siarki (poniżej 0,1%) i w tym celu stosunek $CaO : SiO_2$ w żużlu musi być utrzymywany ok. 1,25 i wyżej.

W tych warunkach główna część siarki z wielkiego pieca znajduje się w żużlu. Mała część przechodzi do surówki, drobne ilości spalają się przy spuście i uchodzą w powietrze jako dwutlenek siarki. Wreszcie część siarki uchodzi z pieca w gazie wielkopiecowym.

Jeżeli chodzi o możliwości techniczne wydobycia siarki z produktów wielkiego pieca, to trzeba przede wszystkim zwrócić uwagę na żużel. Zawiera on 1—6% siarczku wapniowego [1]) co odpowiada 0,45—2,7% siarki. W żużlu zastygłym znajdują się oprócz tego małe ilości siarczanu wapniowego: 0,1—0,3%; natomiast siarki elementarnej nie ma wcale.

Pod działaniem atmosfery siarka zawarta w żużlu ulega utlenieniu na tiosiarczan, a następnie na siarczan i siarkę elementarną:



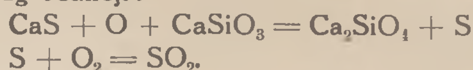
$$2\,CaS + 4\,O + CO = CaCO_3 = CaS_2O_3$$
$$CaS_2O_3 + O = CaSO_4 + S$$

Na kawałkach żużla leżących wiele lat na powietrzu znajdowano rzeczywiście naloty gipsu i siarki. Reakcja ta jednak jest tak powolna, że nie może mieć żadnego znaczenia praktycznego. Także działanie kwasem na żużel dla wydzielenia siarki w formie siarkowodoru nie może się opłacić.

W ogóle, ze względu na niską zawartość siarki w żużlu nie może się opłacić żadna metoda wydobywania z niego siarki po zastygnięciu, wymagająca kosztownego rozdrobnienia materiału.

Jedynym dotąd opracowanym i wypróbowanym na skalę techniczną sposobem wyzyskania siarki z żużla jest metoda prof. Diehla [2]) polegająca na utlenieniu siarki w płynnym żużlu bezpośrednio po spuście i uchwyceniu powstającego dwutlenku siarki.

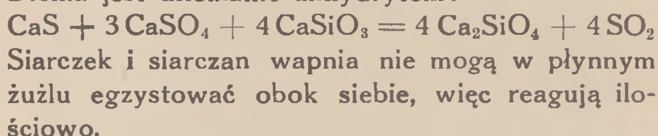
Utlenienie może być przeprowadzone przy pomocy powietrza przedmuchiwanego przez żużel według reakcji:



$$CaS + O + CaSiO_3 = Ca_2SiO_4 + S$$
$$S + O_2 = SO_2.$$

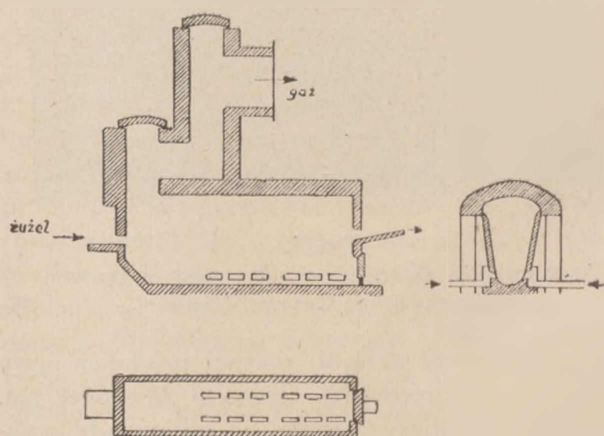
Przy niedostatecznym dostępie powietrza siarka nie spala się, lecz uchodzi z gazem w formie pary.

Drugą reakcją, zastosowaną także przez Diehla jest utlenianie anhydrytem:



$$CaS + 3\,CaSO_4 + 4\,CaSiO_3 = 4\,Ca_2SiO_4 + 4\,SO_2$$

Siarczek i siarczan wapnia nie mogą w płynnym żużlu egzystować obok siebie, więc reagują ilościowo.



Rys. 1.

Doświadczenia Diehla, rozpoczęte w latach wojennych, były przeprowadzone w Gutehoffnungshütte (Oberhausen). Urządzenie było wielokrotnie zmieniane i poprawiane; ostateczną formę pokazuje rys. 1. Jest to rodzaj wanny długości 3,5 m, wysokości 1,3 m, szerokiej 0,9 m, przez którą przepływa żużel. Wanna jest zbudowana z płyt żeliwnych, chłodzonych wodą przepływającą przez

[1]) A. Guttmann, Die Verwendung der Hochofenschlacke, II wyd. Düsseldorf 1934, str. 44.

[2]) L. H. Diehl, Stahl u. Eisen 41, 845—52, 1921.

rury wtopione w ściany. Powietrze wchodzi przez podłużne otwory szerokości 2—5 mm u spodu wanny. Próby wykazały, że powietrze powinno być jak najlepiej rozdzielone na drobne bańki i powinno przechodzić przez jak najwyższą warstwę żużla. Wtedy tlen zostaje dobrze wyzyskany i otrzymuje się gaz o dużej zawartości SO_2. Z drugiej strony długość wanny (tj. przestrzeni, na której znajdują się dysze powietrzne) powinna być jak największa, aby utlenić jak największą ilość siarki zawartej w żużlu.

Dopływ i odpływ żużla z wanny jest urządzony syfonowo, tak że gaz nie jest rozcieńczony powietrzem wtórnym. Po skończonym spuście wypuszcza się resztę żużla z wanny przez specjalny otwór zatykany gliną i czyści się wannę, a zwłaszcza wyloty dysz.

Gaz otrzymywany w ten sposób w Gutehoffnugshütte w ciągu długotrwałych doświadczeń miał 6—7% SO_2, a nawet do 10%. Nadawał się zatem dobrze do przeróbki na kwas siarkowy, siarczyny itp. Dużą jego zaletą jest czystość: nie zawiara wcale chloru, fluoru ani arsenu. W skład jego wchodzi obok SO_2 i azotu ok. 1% CO_2 i 10% tlenu. Ponadto w przewodach gazowych osadza się sól, składająca się głównie z pyrosiarczanu potasowego z małą domieszką sodowego.

Odsiarczenie żużla jest tym lepsze im jest on gorętszy i bardziej kwaśny. Ponieważ znowu żużle zasadowe zawierają zwykle więcej siarki, więc i z nich dostaje się dobry wydatek.

Diehl podaje zestawienia wyników, obejmujące wiele miesięcy normalnego ruchu. Żużel tomasowski zawierający średnio 1,5% siarki po przejściu przez urządzenie miał średnio 1,0% S. Uzyskano zatem w gazie 0,5% siarki licząc na wagę żużla. Z żużla martinowskiego o zawartości 2,4% S uzyskano średnio 1,2% S.

Bardzo dobre wyniki dało utlenianie żużla anhydrytem. Urządzenie przedstawione na rysunku zostało uzupełnione aparatem umożliwiającym dosypywanie anhydrytu w ilości ½—1½% do żużla.

W zasadzie możnaby utleniać samym anhydrytem, Diehl jednak zawsze wdmuchiwał powietrze dodatkowo, prawdopodobnie dla lepszego wymieszania. Zależnie od ilości powietrza dostawał gaz o mniejszej lub większej zawartości SO_2, zawsze jednak bogatszy niż bez anhydrytu. Większy był także ogólny wydatek siarki w stosunku do żużla.

Ilość siarki, którą metoda Diehla może dać w Polsce, można obliczyć w następujący sposób: Przyjmijmy, że przy produkcji surówki 800 tys. t rocznie podda się utlenieniu 400 tys. t żużla uzyskując 0,5% siarki, to otrzymamy 2 tys. t siarki. W obliczeniu tym stopień wyzyskania siarki został przyjęty dosyć ostrożnie, natomiast założono bardzo szerokie rozpowszechnienie sposobu Diehla. Jeden wielki piec 300-tonowy może dać w roku ok. 400 t siarki.

W ostatnich czasach próbowano w Anglii i w Niemczech wytapiać surówkę na żużlu kwaśnym, w którym stosunek $CaO : SiO_2$ jest mniejszy od 1, np. wynosi 0,8. Przy takim wytopie zużywa się mniej topników i koksu, a wydajność pieca wzrasta. Natomiast odsiarczenie kwaśnym żużlem jest gorsze i zawartość siarki w surówce dochodzi do 0,4%. Dla usunięcia siarki traktuje się płynną surówkę w kadzi sodą lub mieszaniną sody i wapna, w ilości ½—1% na surówkę[1]). Powstający przy tym żużel sodowy zawiera ok. 10% Na_2S, tj. przeszło 4% siarki. Ze względu jednak na małą jego ilość nawet przy szerokim stosowaniu tej metody prawdopodobnie nie będzie miał znaczenia w ogólnej gospodarce siarkowej. W Niemczech (Röchlingsche Eisen- und Stahlwerke) żużel sodowy ze względu na dużą zawartość alkaliów (ok. 31% Na_2O) jest używany do rozkładu fosforytów przez stapianie.

Na tym właściwie wyczerpane są możliwości fabrykacji siarki w hutach. W stalowni bowiem stężenia siarki są już tak małe, że wyzyskanie tych drobnych ilości byłoby stanowczo nieopłacalne.

Trzeba natomiast zwrócić uwagę na znaczenie jakie dla gospodarki siarkowej mogą mieć oszczędności na zużyciu kwasu siarkowego w wytrawialniach hutniczych i wydobywanie siarczanu żelazawego z ługów odpadkowych. Nie znam ilości kwasu zużywanego we wszystkich wytrawialniach, ale można ją oceniać na parę tysięcy ton rocznie. Z tego tylko znikoma ilość jest przerabiana na siarczan żelazawy.

Według Heinricha[2]) ług odpadkowy zawiera 100—110 g Fe/l co odpowiada 400—500 g $FeSO_4 . 7 H_2O$/l i ok. 10% kwasu siarkowego. Ług ten najczęściej usuwa się wpuszczając go do wód ściekowych, po ewentualnym zobojętnieniu wapnem. Znany jest także sposób przeróbki polegający na wysyceniu kwasu odpadkami żelaza i krystalizacji siarczanu żelazawego przez odparowanie.

W ostatnich czasach w Niemczech zajęto się sprawą na nowo, ze względów gospodarczych i ze względu na zanieczyszczanie wód.

Agde[3]) udoskonalił starą metodę Charpy'ego, polegającą na krystalizacji przez chłodzenie roztworu nasyconego w 60—70°. Agde przed krystalizacją dodaje 15—20% kwasu siarkowego, przez

[1]) T. Colclough, Iron a. Coal Fr. Revieur, 1937. 362—64, Foundry Trade J. 1937. 201—04.

[2]) F. Heinrich, Stahl u. Eisen 57. 757—62. 1937.

[3]) G. Agde, Stahl u. Eisen. 57. 789—93. 1937.

co zmniejsza rozpuszczalność siarczanu, a ponadto chłodzi do 0^0 przy pomocy chłodzarki amoniakalnej lub odparowania w próżni. W ten sposób dostaje znacznie lepszy niż dawniej wydatek, a ług pokrystaliczny może być znowu użyty do wytrawiania.

Druga metoda Sulfriana [1]) charakteryzuje się ciągłym sposobem pracy, poza tym jest zbliżona do poprzedniej. Natomiast Sierp i Fränsemeier [2]) wydzielają sól nie przez chłodzenie, lecz przez odciągnięcie wody za pomocą kalcynowanego siarczanu żelaza, co jest równoznaczne z odparowaniem pewnej ilości wody. W każdym wypadku ług pokrystaliczny wraca do wytrawienia, co zapobiega stratom kwasu.

Regeneracja kwasu z wytrawialni, jakkolwiek nie ma tak zasadniczego znaczenia jak wydobywanie siarki z żużla, zasługuje na uwagę dlatego, że możliwość jej zastosowania nie budzi żadnych wątpliwości. Na tym odcinku więc pewne oszczędności mogą być osiągnięte natychmiast. Natomiast metoda Diehla, jakkolwiek technicznie dobrze opracowana wymaga jeszcze dokładniejszego zbadania, zanim możnaby ją zalecić do szerokiego stosowania.

[1]) A. Sulfrian, Stahl u. Eisen. 57813—15. 1937.

[2]) F. Sierp, F. Fränsemeier. Stahl u. Eisen. 57815—17. 1937.

Inż. ZBIGNIEW STANISZ
Wytwórnia Węgla Aktywnego
Skarżysko-Kamienna

Odzyskiwanie siarki z gazów przy pomocy węgla aktywnego

Wytwórnia Węgla Aktywnego w Skarżysku-Kamiennej podjęła opracowanie metody oczyszczania gazu koksowniczego, gazownianego, wodnego itp. od siarkowodoru z równoczesnym odzyskaniem siarki, przy pomocy węgla aktywnego.

Nie jest to idea nowa. Opublikowano już sporo prac na ten temat, stworzono szereg schematów przeróbczych i opatentowano wiele katalizatorów do tego celu służących. Jako kontakt reakcji najlepszym jednak zdaje się być węgiel aktywny, a z prac najbardziej wyróżnia się metoda Engelhardt'a, który już dość dawno, bo w roku 1921 ogłosił swoje laboratoryjne wyniki [1]), a w kilka lat później powtórzył je już na podstawie doświadczeń na wielką skalę [2]).

Metoda Engelhardta polega na utlenieniu tlenem powietrza siarkowo-wodoru zawartego w gazach do siarki, w myśl reakcji: $H_2S + \frac{1}{2}O_2 = H_2O + S$, przy użyciu węgla aktywnego, który spełnia podwójną rolę: 1. katalizatora reakcji i 2. adsorbensu dla wydzielonej w reakcji siarki. Oprócz tlenu potrzebnego do utlenienia siarkowodoru konieczny jest jeszcze dodatek małej ilości amoniaku, który spełnia rolę przenośnika tlenu. Zawarte w gazach obok siarkowodoru małe ilości innych połączeń siarki utleniają się w tych warunkach podobnie jak siarkowodór do siarki elementarnej, względnie przechodzą w nielotne tlenowe połączenia rozpuszczalne w wodzie. Reakcja biegnie tak długo, dopóki węgiel nie zostanie całkowicie wysycony siarką. Wówczas gaz kieruje się na inny adsorber, a w zbiorniku wyłączonym ekstrahuje się siarkę z węgla rozpuszczalnikami.

Na tej samej zasadzie oparliśmy się w naszej pracy. Należało jednak metodę dokładnie przepracować, okazało się bowiem, że mimo pozorów jasności i prostoty, szereg informacyj literaturowych jest sprzecznych i bałamutnych, zwłaszcza w pracach kompilacyjnych [1]).

Punkt ciężkości naszej pracy polegał na stworzeniu odpowiedniej marki węgla aktywnego, na zbadaniu wpływu poszczególnych parametrów, jak wilgotności gazów i węgla, temperatury optymalnej, koncentracji amoniaku itp. wreszcie na opracowaniu własnego schematu przeróbczego.

Wyniki nasze, dotąd laboratoryjne, dadzą się ująć w następujących kilku zdaniach:

Opracowano specjalną do tego celu markę węgla aktywnego pod nazwą BSK 24. Węgiel ten regeneruje się łatwo przy dobrych własnościach kontaktowych i mechanicznych oraz przy chłonności pozwalającej na obciążenie go 90 do 100% siarki.

Zbadano wpływ szeregu parametrów i ustalono optymalne warunki pracy, przy czym okazało się, że w granicach od 60—100° reakcja przebiega gładko i ilościowo w kierunku wydzielenia siarki, a temperatura w tych granicach ma tylko pewien niewielki wpływ na długość strefy reakcyjnej. Po-

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 34, 1921, 293.

[2]) Gas- u. Wasser-fach, 1928, 295.

[1]) F. Krczil: Techn. Adsorptionsstoffe in der Kontaktkatalyse, 1938. Także O. Kausch: Die aktive Kohle, Ergb. 1932

wyżej tej temperatury utlenienie idzie w kierunku SO_2, a przy 120° ilościowe utworzenie SO_2 nie wymaga już obecności amoniaku. W granicach temperatur wyżej wskazanych nie zauważono wpływu nadmiaru powietrza, ani na kierunek reakcji, ani na długość strefy reakcyjnej. Decydujący wpływ na długość strefy reakcyjnej ma, obok oczywiście prędkości gazów, zawartość amoniaku. Przy zawartości w litrze gazu 10 mg H_2S i 0,4 mg NH_3 i prędkości liniowej gazów ok. 15 cm/sek, strefa reakcyjna wynosi ok. 25 cm (w przybliżeniu).

Ekstrakcję siarki prowadzono ok. 12% siarczkiem amonowym. Okazało się, że w naszej aparaturze wyekstrahowanie ok. 80—85% siarki zawartej w węglu wymagało ok. 5—6-krotnej ilości wagowej roztworu siarczku w stosunku do wagi węgla. Pozostałej reszty siarki nie ekstrahowano, tylko węgiel z tą siarką po wysuszeniu szedł ponownie do adsorpcji.

Wreszcie zaprojektowano własny schemat przeróbczy, pozwalający na pełne obładowanie węgla siarką oraz sprawną desorpcję.

W najbliższym czasie zostanie zrealizowana aparatura półtechniczna, na której przeprowadzimy próby w jednym z zakładów przemysłowych, już z gazem technicznym.

Trudno oczywiście na podstawie wyników laboratoryjnych oceniać koszty produkcyjne, przypadające na 1 kg siarki, czy na oczyszczenie 1 m³ gazu. Przypuszczać jednak należy, że prostota tej metody i przede wszystkim czystość utrzymywanej siarki, postawią ją w rzędzie najlepszych metod odsiarkowania gazów.

Zarzucano temu sposobowi, że wskutek obecności w gazie resztek smoły, oraz wskutek kondensacji wyższych połączeń siarki, węgiel szybko się zatruwa i traci swoje własności. Jednakże takie same obawy wyrażano, gdy chodziło o adsorpcję benzenu na węglu, tymczasem sprawa dała się opanować i odbenzenowanie gazów na węglu aktywnym jest metodą uznaną. Można więc mieć nadzieję, że podobne trudności w odsiarkowaniu dadzą się usunąć bez większych kłopotów.

D Y S K U S J A

Dr B. Roga: Liczby, które podały koksownie, są za niskie. Jak mi wiadomo dawniejsze analizy wykazywały niejednokrotnie 7 i 8 g/m³. Przyjmując 5 g/m³, tak jak obecnie podaje Sekcja gazowniczo-koksownicza, przy 250 milionach m³ gazu, który nadawałby się do gazyfikacji, otrzymanoby 1 250 t. Taką ilość siarki trzebaby było z gazu koksowniczego usunąć. W ten sposób dałoby się z koksowni uzyskać rocznie 1 250 t, z gazowni zaś 700—800 t. W sumie dałoby to ok. 2 000 t siarki rocznie, co przy imporcie 5 000 t jest już poważną ilością.

Inż. Sz. Bojanowski: W analizach były duże rozbieżności między wynikami z roku ubiegłego i bieżącego, a mianowicie: 2 –3 g/m³ i 4—6 g/m³. Większość wahała się poniżej 6 g/m³. Jednak są pewne straty siarki z gazu, czy to na sytniku, czy czy na aparatach odpędowych. Trzeba pamiętać, że nie cała siarka znajdująca się w gazie surowym przechodzi do gazu końcowego. Część zostaje w oleju płuczkowym. Nie poruszano sprawy węgla aktywowanego, bo go się w koksowniach do wydzielania siarki nie stosuje. Natomiast dość często stosuje się go do gazu wodnego, który nie zawiera organicznych związków siarki.

Inż. Chodakowski: zapytuje, czy został uwzględniony w obliczeniu gaz generatorowy i jak się przedstawia sprawa wyzyskania siarki z tego gazu.

Dr Boryniec: Jakie najniższe stężenie siarki jest dopuszczalne w procesach z węglem aktywowanym i czy możliwa jest absorpcja w temperaturze pokojowej, czy też konieczna jest temperatura 50—100°?

Inż. Z. Stanisz: Temperatura 50—100° jest możliwa do zastosowania z tego powodu, że reakcja jest egzotermiczna. Stężenie stosowano w ilości 10 mg H_2S/l, gdyż takie właśnie koncentracje są w przemyśle. Jeżeli chodzi o mniejsze koncentracje nie ma powodu przewidywać, aby węgiel aktywny nie był skuteczny. Koncentracja 2—3 mg/l wytwarza się z początkowej 10 mg/l, jednak reakcja idzie dalej aż do zniknięcia siarkowodoru, co zostało sprawdzone. Adsorpcja w wyższych koncentracjach również przebiega, ale węgiel się ogrzewa i zapala, co jest bardzo niekorzystne. Przy koncentracjach 2—50 mg/l, z jakimi się można spotkać w technice, nie ma obawy, aby ta reakcja nie szła. Można obciążyć węgiel do 100% na wagę. Mieszanka zawiera 50% siarki.

Inż. Muszkat: W Niemczech stosują na szeroką skalę węgiel aktywowany do odsiarczania gazu wodnego, bo gaz wodny zawiera mało związków organicznych i smoły. W prostym schemacie ta sprawa nie dałaby się załatwić z gazem koksowniczym. Ale można dać węgiel do pochłaniania smoły, a potem odsiarczać.

Inż. Z. Stanisz: Nie tylko chodzi o smołę. Na węglu aktywowanym związki siarki kondensują się do wysoko molekularnych połączeń siarki i te

produkty zatruwają węgiel. Gazy prowadzi się z góry na dół i oczyszcza przy użyciu węgla podobnie, jak to ma miejsce przy odbenzolowaniu. Kondensacja smół jest tu mniej prawdopodobna, gdyż temperatura jest wyższa.

Inż. Muszkat: W Toruniu do odbenzolowania stosowano węgiel aktywowany. Gazy prowadzono od dołu, węgiel pracował w ciągu trzech miesięcy. Autor zajmował się reaktywacją tego węgla. Parą 300-stopniową węgla nie można było zregenerować. Ogrzany do 900° i polany wodą znów szedł do retorty i ostatecznie osiągnięto właściwy sposób regeneracji.

Rektor Prof. J. Zawadzki: Jeżeli chodzi o stosowanie węgla aktywowanego do odsiarkowywania, to prace Engelhardta skoncentrowały się w kierunku oczyszczania gazu wodnego. Mówca obawia się, że koszty oczyszczania musiałyby się zwiększyć, gdyby chciano oczyszczać gaz koksowniczy.

S. BRETSZNAJDER
Warszawa

Siarczany jako źródło otrzymywania kwasu siarkowego i siarki

Spośród surowców krajowych, zawierających siarkę, zasługują na uwagę związki magnezu i wapnia; zarówno siarczan magnezu, stanowiący część składową ważnego dla Polski langbeinitu, jak i siarczan wapnia (gips, anhydryt) posiadamy w Polsce w znacznych ilościach.

Ponieważ przeróbka langbeinitu jest przedmiotem referatu kol. Olpińskiego, ograniczę się tu do krótkiego omówienia możliwości wyzyskania $CaSO_4$, jako surowca siarki i H_2SO_4.

Zagadnienie powyższe było od bardzo dawna przedmiotem licznych prób i patentów. Próby te, nie oparte na poważnych podstawach naukowych, zawsze kończyły się niepowodzeniem. Sprawa otrzymywania S i H_2SO_4 z $CaSO_4$ stała się szczególnie aktualną w Niemczech podczas wojny światowej, gdy na skutek blokady odczuwano dotkliwy brak siarki i kwasu siarkowego.

Tabela prężności rozkładowych

A) $CaSO_4$		*B*) $CaS + 3\,CaSO_4$				*C*) $CaCO_3$	
t °C	p	t °C	$P_{SO_2} + {}_{S_2}$	P_{SO_2}	P_{S_2}	t °C	P
1 180	2,4	900	6	4	2	740	53
1 210	3,7	960	24	19	5	760	76
1 240	7,2	980	35	29	6	780	110
1 255	8,5	1 000	49	41	8	800	157
1 260	9,7	1 020	70	57	13	820	228
1 280	13,4	1 040	100	83	17	840	312
1 303	19,5	1 060	138	118	20	860	428
1 320	23,7	1 080	180	154	26	880	601
1 340	31,2	1 100	233	197	36	900	787
1 363	40,9	1 120	285	238	47	—	—
1 370	47,5	1 140	375	—	—	—	—
—	—	1 160	495	—	—	—	—
—	—	1 180	620	—	—	—	—
—	—	1 200	760	—	—	—	—

Powstał wówczas szereg zakładów, które rozmaitymi sposobami miały wytwarzać wymienione artykuły; próby te jednak nie dały spodziewanych wyników i wraz z ukończeniem wojny światowej wszystkie fabryki H_2SO_4 względnie S z gipsu (za wyjątkiem fabryki Bayera w Leverkusen) zakończyły swój żywot. Niepowodzenia fabryk niemieckich były wskazówką, że zagadnienie jest trudne i że wszelkie próby techniczne powinne się oprzeć na dokładnych badaniach równowag układów reagujących. Praca ta została dokonana z inicjatywy prof. J. Zawadzkiego w Zakładzie Techn. Chem. Nieorg. Politechniki Warszawskiej [1]). W latach 1921—1931 zostały zbadane warunki równowag układów:

1. $CaSO_4$
2. $4\,CaSO_3 \rightarrow CaS + 3\,CaSO_4$
3. $CaO + SO_2$
4. $CaO + S_2$

Również w tym czasie przeprowadzone zostało w Z. T. Ch. N. przez p. Kosakiewicza badanie nad redukcją i rokładem $MgSO_4$. Jest to historycznie pierwsza praca nad tymi układami. Okazało się, że:

1. układ $CaSO_4$ rozkłada się dopiero w bardzo wysokich temperaturach (patrz tabela prężności rozkładowych *A*);

2. gips częściowo redukowany daje nie siarczyn $CaSO_3$, lecz mieszaninę $CaS + 3\,CaSO_4$; siarczyn ogrzany powyżej 500° również zamienia

[1]) J. Zawadzki i współpracownicy — Bretsznajder Konarzewski, Kossak, Kowalczewski, Lichtenstein, Morgenstern, Narbutt, Sibera, Syryczyński, Szymankiewicz, Wachstejński, Żeromski: Przemysł Chemiczny 6, 235 (1921). Roczniki Chemii 5,488 (1925); 6,236 (1926); 8,358 (1928); 10,501 (1930); 10,715 (1930); 12,457 (1932); Przemysł Chemiczny 18,668 (1934).

J. Zawadzki: Zts. anorg. allgem. Chem. 205,180 (1932): S. Bretsznajder Roczniki Chemii 12,457 (1932).

się w $CaS + 3\,CaSO_4$. Układ ten jest jednozmienny; dalej ogrzewany wydziela SO_2 i S_2, rozkłada się łatwiej, niż $CaSO_4$ (wyższe prężności rozkładowe rubryka tabeli *B*);

W rubrykach *B* tabeli są podane prężności rozkładowe sumaryczne oraz ciśnienia cząstkowe SO_2 i S_2 w równowadze. Pomimo znacznego obniżenia temperatury rozkładu $CaSO_4$ dzięki częściowej redukcji, temperatury te są jednak wciąż stosunkowo wysokie, jak to wynika zresztą z porównania prężności rozkładowych układu CaS, $CaSO_4$ np. z $CaCO_3$ (tabela, rubryka *C*).

Odpowiednie ciepło reakcji rozkładu $CaCO_3$ wynosi 42,5 kal

$CaS + 3\,CaSO_4$ wynosi 238,6/4 kal ~ 60
$CaSO_4$ „ 116,4 „

Z przytoczonych cyfr widać, że reakcje rozkładu gipsu oraz układu $CaS + CaSO_4$ jako silnie endotermiczne i przebiegające dopiero w bardzo wysokiej temperaturze nie mogą znaleźć zastosowania w metodzie technicznej, prowadzenie bowiem tych procesów nie opłaci się ze względu na wielkie zużycie ciepła.

Natomiast ekonomicznie racjonalna powinna być droga rozkładu gipsu wtedy, gdy równocześnie otrzymany produkt uboczny opłaci wysokie koszty przerobu. Już dawno stwierdzono, że dodatek SiO_2, Al_2O_3 lub Fe_2O_3 do gipsu przyśpiesza znacznie rozkład $CaSO_4$, przy tym tworzą się krzemiany, gliniany względnie żelaziny wapnia. Dodając zatem do gipsu węgla oraz wyżej wymienionych składników np. w postaci gliny można szybko rozłożyć gips w temperaturze znacznie niższej, niż bez tych składników.

Jeśli glina zostanie dodana w odpowiedniej ilości i zostanie osiągnięta dostatecznie wysoka temperatura podczas wypalania (ponad 1 300°) otrzymać możemy cenny produkt uboczny — cemet portlandzki.

Jest to właśnie sposób zastosowany w Niemczech, w fabryce Bayera w Leverkusen; sposób ten wytrzymał próbę życia i fabryka ta nie przerwała produkcji z końcem wojny światowej, lecz pracowała przez szereg lat; pewne wzmianki w literaturze pozwalają mniemać, że instalacja ta jest wciąż czynna lub przynajmniej co pewien czas uruchamiana.

Od 1929 r. zostały przeprowadzone w Dziale Nieorganicznym Chemicznego Instytutu Badawczego obszerne badania nad rozkładem gipsu [1]). W szczególności studiowano wpływ jakościowy i ilościowy poszczególnych dodatków (węgla, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3) na szybkość rozkładu gipsu.

[1]) L. Wasilewski, J. Z. Zalewski, A. Kaczorowski i W. Bądzyński. Przemysł Chemiczny 18,638 (1934).

Badania te zostały wykonane w obszarze temperatur do 1 200° w skali laboratoryjnej i w skali półtechnicznej, w piecu obrotowym czterometrowym.

Okazało się, że prowadzenie procesu rozkładu gipsu bez równoczesnego otrzymywania cementu portlandzkiego jest nie tylko nieracjonalne z ekonomicznego punktu widzenia; jak wynika z doświadczeń Ch. I. B. wykonanie rozkładu natrafia na trudności natury technicznej, jeżeli nie tworzy się przy tym równocześnie cement portlandzki.

Trudności te zostały pokonane w doświadczeniu technicznym, przeprowadzonym przez Ch. I. B. w jednej cementowni — wyniki tego doświadczenia zreferuje kol. Kaczorowski.

Opracowana w Z. T. Ch. N. metoda fenolowa oznaczania wolnego tlenku wapniowego pozwoliła głębiej wniknąć w mechanizm reakcji powstawania cementu z gipsu [1]).

Okazało się, że zwykły cement z $CaCO_3$ tworzy się w ten sposób, że znaczna część $CaCO_3$ dysocjuje na CaO i CO_2, a dopiero CaO reaguje z SiO_2, Al_2O_3 względnie Fe_2O_3. W przeciwieństwie do tego p. Sobieraj w pracy wykonanej z inicjatywy p. prof. Zawadzkiego, znajdował tylko bardzo małe ilości wolnego CaO podczas tworzenia się cementu z $CaSO_4$ i składników gliny.

Te obserwacje przemawiają przeciw poglądowi badaczy rosyjskich (Adadurowa i współpracowników), że tlenki katalitycznie przyśpieszają rozkład $CaSO_4$; raczej słuszne jest przyjęcie tworzenia się związków (krzemianów, glinianów, żelazinów) w fazie stałej wg mechanizmu objaśnionego przez W. Jandera.

Jak wiemy, można wytwarzać cement portlandzki bądź sposobem „suchym“, wprowadzając do pieca materiały zmielone i zmieszane z sobą na sucho, bądź też „mokrym“, wprowadzając do pieca szlam (zawiesinę zmielonych surowców w wodzie).

Sposób mokry, najbardziej rozpowszechniony, nie nadaje się do wytwarzania H_2SO_4 i cementu z gipsu, gazy bowiem zawierają wówczas obok SO_2 ogromne ilości pary wodnej. Z tych względów w Z. T. Ch. N. prowadzono doświadczenia w różnych skalach wykonane wg sposobu suchego.

Zostały przy tym ustalone: najkorzystniejszy skład mieszanki, zawartość koksu w mieszance, wpływ atmosfery w piecu (utleniająca lub redukująca), rozkładu temperatur i innych czynników.

Należy podkreślić, że proces wypalania cementu z gipsu jest procesem bardzo delikatnym

[1]) J. Konarzewski i W. Łukaszewicz. Cement. 21,533 (1932). J. Zawadzki i W. Łukaszewicz. Roczniki Chemii. 11,154 (1931). J. Zawadzki i Z. Sobieraj. Przemysł Chemiczny. 18,668 (1934).

i małe odchylenia od normalnego biegu mogą wywołać poważne zakłócenia ruchu, jak tworzenie się pierścieni w piecu itp.

Jeżeli uda się zachować wszystkie warunki potrzebne, otrzymany cement jest bez zarzutu pod względem czasu wiązania i wytrzymałości.

Obecnie kilka fabryk pracuje wg omawianej metody: niemiecka w Leverkusen, francuska w St. Chamais i angielska w Billingham. Niemal jedynym źródłem wiadomości o instalacjach tego rodzaju jest opis fabryki Leverkusen, opublikowany przez Müllera w r. 1926 [1]).

Fabryka Bayera przerabia sposobem suchym mieszanki anhydrytowe, do których dodaje się 50% ilości węgla, potrzebnej teoretycznie do redukcji. Współczynniki tych mieszanek wynoszą: hydrauliczny ok. 2 i krzemianowy też ok. 2. Wypalanie odbywa się w atmosferze bardzo słabo utleniającej, zbyt wielka ilość tlenu w gazach wywołuje pozostawania $CaSO_4$ w klinkrze, atmosfera redukująca może wywołać tworzenie CaS oraz COS w gazach.

Klinkier wytworzony mielono wraz ze szlaką wielkopiecową granulowaną i sprzedawano jako cement wielkopiecowy. Wg późniejszych danych fabryka zainstalowała w 1931 r. piece Polisiusa syst. Leopol.

Wg danych Müllera z pieców otrzymuje się gazy o zawartości 6—7% SO_2, które po dodaniu odpowiedniej ilości powietrza przerabia się na kwas siarkowy metodą kontaktową. Można nawet przy odpowiednim prowadzeniu pieca zwiększyć zawartość SO_2 w gazach.

Jak widać proces wytwarzania kwasu siarkowego z gipsu dawno już wyszedł ze stadium prób i istnieje możliwość realizacji tego procesu również w Polsce.

Gips może być również surowcem do otrzymywania siarki.

W Niemczech w czasie wojny światowej stosowano dwie metody. Pierwsza polegała na prażeniu mieszaniny gipsu z węglem i topnikami w piecu szybowym. W dolnej części pieca tworzył się SO_2, który stykając się z węglem w górnej części szybu redukował się do siarki. Proces ten, zastosowany przez Badeńską Fabrykę Aniliny i Sody zawiódł oczekiwania i po wojnie został zarzucony.

Druga metoda otrzymywania siarki z gipsu dała lepsze wyniki. Polegała ona na redukcji $CaSO_4$ do CaS za pomocą węgla i na rozkładzie CaS w znany sposób, stosowany jeszcze wtedy, gdy wytwarzano sodę metodą Leblanca. Uzyskiwano H_2S jako produkt pośredni i spalając go otrzymywano siarkę.

Metoda ta mogłaby mieć dla naszego przemysłu pewne znaczenie, gdyby z tych czy innych względów zaszła potrzeba wytwarzania siarki w kraju.

Pierwszy etap — redukcja $CaSO_4$ do CaS był przedmiotem studiów przeprowadzonych w Z. T. Ch. N., przy tym znaleziono warunki redukcji, w których uzyskuje się wydajność ponad 90%, podczas gdy fabryki niemieckie pracowały przeciętnie z 70% wydajnością.

Przerób CaS na H_2S prowadzić można metodą Chance'a i Clausa, a więc drogą działania na CaS wobec H_2O dwutlenkiem węgla.

Bardzo dobra jest również metoda Schaffnera i Helbiga oparta na działaniu $MgCl_2$, metodę tę w Z. T. Ch. N. stosuje się nawet do ilościowego oznaczania siarczków obok siarczynów. Niestety nie mamy odpadkowego $MgCl_2$, regeneracja zaś $MgCl_2$ z $CaCl_2$ jest procesem trudnym, kalkulacja którego jest wątpliwa. Możliwe jest natomiast ulepszenie procesu Chance'a i Clausa, prace Berla, Rittenera [1]), Hawliczka i Ralskiego [2]) oraz Olszewskiego w Z. T. Ch. N. dają pod tym względem sporo materiałów.

---

[1]) W. J. Müller. Zts. angew. Chem. 169 (1926).

[1]) Berl i Rittener. Zts. angew. Chem. 20,1637 (1907).

[2]) J. Hawliczek i B. Ralski. Przemysł Chemiczny. 7 281 (1923).

Inż. ANTONI KACZOROWSKI
Warszawa, Chem. Inst. Bad.

Gips, jako źródło otrzymywania siarczanu amonowego i dwutlenku siarki, z uwzględnieniem możliwości dokoncentrowywania

Gips jest najbardziej rozpowszechnionym minerałem w przyrodzie z grupy siarczanów. Występuje w różnych postaciach jako szpat gipsowy grubokrystaliczny i warstwowany, włóknisty z jedwabistym odcieniem (selenit), ziarnisty (alabaster), blaszkowy, ścisły, ziemisty i wiele innych. Najczęściej spotyka się w przyrodzie gips uwodniony $CaSO_4 . 2H_2O$, rzadziej bezwodny $CaSO_4$ (anhydryt, karstenit, muriacyt).

W kraju posiadamy złoża gipsu w okolicach Trembowli, Stanisławowa, Przeworska, Szczerca, Mielnic, Buska, Wiślicy i Pińczowa, a także na Górnym Śląsku i w Poznańskim.

Kwestia wykorzystania siarki zawartej w gi-

psie była rozważana już oddawna, jednakże na skalę przemysłową stała się aktualna dopiero w czasie wojny, gdy w niektórych krajach Europy zabrakło surowców (pirytów i blendy) do fabrykacji kwasu siarkowego.

Przeróbka gipsu może być prowadzona dwiema zasadniczo różnymi metodami, a mianowicie:

1. przez podwójną wymianę pomiędzy gipsem a innymi związkami, przy czym powstają siarczany, posiadające gospodarcze i techniczne znaczenie;

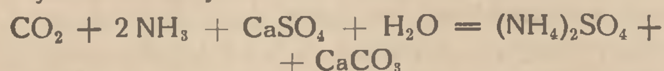
2. przez otrzymywanie z surowca siarki elementarnej lub też w takiej postaci, którą łatwo możnaby przeprowadzić na kwas siarkowy.

Otrzymywanie siarczanu amonowego.

W czasie wojny wysunięto wiele nowych pomysłów technicznych, poświęconych otrzymywaniu siarczanu amonowego z gipsu. W Niemczech Badeńska Fabryka Aniliny i Sody [1]) produkowała siarczan amonowy z gipsu, amoniaku i bezwodnika węglowego sposobem periodycznym, przy czym powstawały duże straty amoniaku.

U nas badania nad podwójną wymianą między gipsem i węglanem amonowym podczas wojny rozpoczął w skali laboratoryjnej W. Dominik [2]). Prace w skali półtechnicznej zostały przeprowadzone w Chemicznym Instytucie Badawczym [3]).

Siarczan amonowy można otrzymać na drodze mokrej przez wymianę między bezwodnikiem węglowym, amoniakiem i gipsem. Prace teoretyczne prowadzone nad tym zagadniem wykazały, że szybkość reakcji:



$$CO_2 + 2\,NH_3 + CaSO_4 + H_2O = (NH_4)_2SO_4 + + CaCO_3$$

wzrasta znacznie wraz z temperaturą. Powyżej 60^0 reakcja się cofa, jednakże można temu zapobiec przez zwiększenie ciśnienia. Praca więc w warunkach technicznych winna być prowadzona w aparacie zamkniętym, ogrzewanym z zewnątrz.

Dla przeprowadzenia doświadczeń nad tym zagadnieniem w Chemicznym Instytucie Badawczym, po przeprowadzeniu szeregu doświadczeń wstępnych, zdecydowano się na prace w aparacie pod ciśnieniem, jednakże systemem ciągłym, dla uniknięcia dużych strat surowców. W tym celu opracowano metodę i zaprojektowano aparat złożony z kilku rur poziomych, posiadających wewnątrz mieszadła, celem utrzymania zawiesiny w ruchu oraz przeszkodzenia zbyt szybkiemu mieszaniu się świeżej masy ze znajdującą się już w aparacie. Aparat ten miał przewagę nad innymi, stosowanymi zagranicą do tego celu, np. pionowe kolumny reakcyjne, ponieważ mieszadła umieszczone poziomo gwarantują lepiej ciągły bieg aparatu oraz skuteczniej usuwają niebezpieczeństwo zatkania.

Proces, jak już wspomniałem, przeprowadzono w sposób ciągły na zasadzie przeciwprądu amoniaku i gipsu z jednej strony oraz bezwodnika węglowego i pary wodnej z drugiej strony. Ogrzewano przy tym tylko dolną rurę, utrzymując w aparaturze celowo spadek temperatury od miejsca przereagowania masy ok. 120^0 do miejsca doprowadzenia zawiesiny gipsu i amoniaku ok. 14^0.

W środkowej rurze temperatura wynosiła od $35-50^0$, a więc najbardziej sprzyjająca do przesunięcia równowagi reakcji w prawo. Ciśnienie utrzymywano od 2—3 atm.

Po zbadaniu wpływu takich czynników jak: temperatura, ciśnienie, stężenie roztworu, nadmiar amoniaku oraz szybkość przepływu mieszaniny przez aparat stwierdzono, że przy odpowiednio dobranych warunkach prowadzenie procesu można wyzyskać do $98{,}5\%$ SO_3 zawartego w gipsie. Otrzymywano 40%-owe roztwory siarczanu amonowego, zawierające $0{,}5-1\%$ objętości wolnego amoniaku oraz niewielkie zanieczyszczenia gipsem. Osad węglanu wapnia był drobno krystaliczny i zawierał poniżej $0{,}3\%$ amoniaku oraz $1-2\%$ nie rozłożonego gipsu. Siarczan amonowy po wykrystalizowaniu, odwirowaniu i wysuszeniu posiadał barwę białą i oprócz nieznanej ilości $CaSO_4$ nie zawierał żadnych zanieczyszczeń.

Otrzymywanie dwutlenku siarki.

Ażeby przejść z gipsu do kwasu siarkowego, należy przede wszystkim w ten lub inny sposób rozłożyć siarczan wapnia i dopiero produkty rozkładu przeprowadzić na SO_2, a dalej na kwas siarkowy. W zasadzie mogą tu istnieć dwie drogi: jedną jest redukcja gipsu, przy pomocy węgla do siarczku wapnia, następnie rozkład wapnia w wodnej zawiesinie bezwodnikiem węglowym na siarkowodór i węglan wapnia i wreszcie spalenie siarkowodoru bądź do siarki, bądź też do SO_2, a dalej w sposób normalny przeróbka na kwas siarkowy.

Druga droga to bezpośredni rozkład gipsu do SO_2 i CaO. Zwykłe wyprażenie, które przy niektórych siarczanach (siarczan żelaza) odrazu prowadzi do rozkładu, tutaj nie da się zastosować, ponieważ temperatura rozkładu gipsu leży tak wysoko ($1\,590^0$), że produkcja stałaby się zupełnie nierentowną. Z punktu widzenia technicznego, otrzymywanie siarki względnie jej związków staje się racjonalne tylko przy wyprażaniu redukcyjnym, ponieważ w tym wypadku wystarczy znacznie

[1]) Pat. niem. 300724; 309975; 315622; 336767; 382004.
[2]) Przem. Chem. 4. 1920.
[3]) Przem. Chem. 7. 1930.

niższa temperatura (ok. 900°). Redukcję przeprowadza się przy pomocy węgla lub gazów redukcyjnych. Powstaje przy tym albo siarka elementarna, albo lotne związki siarki (SO_2,H_2S) albo siarczek wapnia. Znajomość przebiegu redukcji gipsu nie została jeszcze tak daleko wyjaśniona z punktu widzenia fizyczno-chemicznego, ażeby można było sobie zdać sprawę z ustalającej się równowagi przy różnych temperaturach.

Pod względem technicznym jest bardzo potrzebna znajomość warunków równowagi dla układu trzech stałych faz CaO, CaS, $CaSO_4$, gdyż ta równowaga określa warunki, które należy utrzymać, ażeby przy redukcyjnym wyprażaniu siarczanu wapnia mieć możność otrzymania bezpośredniego dwóch wartościowych produktów, a to CaO i SO_2. Technicznie wydaje się bardzo trudne utrafienie na takie warunki. W każdym razie jest prawdopodobne, że rozkład nie przebiega tak prosto i że przeciwnie zachodzi cały szereg procesów przy jednoczesnym tworzeniu się rozmaitych związków siarki i prowadzących do końcowych produktów. Zrozumiałe jest samo przez się, że warunki reakcji wywierają decydujący wpływ na uzyskanie końcowego efektu [1]).

Do wyjaśnienia szeregu zjawisk w tej dziedzinie, przyczyniły się prace J. Zawadzkiego oraz współpracowników [2]) nad zbadaniem warunków rozkładu oraz wyznaczeniem prężności rokładowych $CaSO_4$.

Istotnie prostszymi metodami z punktu widzenia fizyko-chemicznego są te, które zmierzają do uzyskania z gipsu siarczku wapnia, ponieważ dla otrzymania go potrzebne jest dostatecznie silne medium i szybkość reakcji w istocie zależy od temperatury. Problem dalszej przeróbki CaS jest rozwiązany metodami Chance-Claus'a oraz Schaffner-Helbig'a.

Przekształcenie gipsu przez CaS na H_2S dokonywały w Niemczech podczas wojny „Deutsche Claus-Schwefel G. m. b. H." Bernburg oraz „Sulfur G. m. b. H." Walbeck.

Dla otrzymania SO_2 wykonano bardzo wiele prac i opracowano cały szereg metod technicznych wyzyskania gipsu. Niektóre z nich były wypróbowane w Niemczech praktycznie w Zakładach: Bernburg, Walbeck, Neckar Zimmern, Waldhoff i Duisburg.

Jednakże istotne znaczenie uzyskały tylko metody Bayera [3]) i Basset'a [4]), których zasadą było ogrzewanie gipsu z gliną, przy czym proces udało się tak poprowadzić, ażeby obok SO_2 można było otrzymywać i cement.

Firma Bayer zbudowała w Lewerkusen fabrykę, która produkowała ok. 2 800 t SO_2 i ok. 3 000 t klinkru miesięcznie w 2-ch piecach obrotowych po 50 m długości i 2,5 m średnicy każdy. pracując metodą suchą [1]). Otrzymywano gazy zawierające 6—7% SO_2. Co się tyczy rozchodu paliwa to był prawie jednakowy, jak przy zwykłym sposobie otrzymania cementu portlandzkiego [2]), W czasie pracy występowały pewne trudności, ponieważ temperatura topnienia gipsu jest bliska temperaturze jego rozkładu, tworzył się częściowo związek $CaSO_4$. CaO, który topi się w temperaturze znacznie niższej niż gips, co może być powodem topnienia masy, poza tym w razie obecności redukcyjnej atmosfery w piecu tworzy się w gazach odtlotowych szkodliwy COS. Powstający przy tym CaS powoduje topnienie masy zamiast spiekania. W klinkrze może występować wówczas nadmiar $CaSO_4$ i CaS.

Prócz wyżej wymienionych prac w ostatnich latach wykonane były próby techniczne nad rozkładem gipsu w Rosji (Tuła, Kosaja Gora [3]).

Nie wchodząc na drogę krytyki omawianych metod chciałbym podać wyniki prac wykonanych w Chemicznym Instytucie Badawczym [4]).

W Chemicznym Instytucie Badawczym przeprowadzono badania nad termicznym rozkładem gipsu z początku w skali laboratoryjnej i półtechnicznej. Doświadczenia te miały na celu przede wszystkim zbadanie warunków rozkładu siarczanu wapnia i otrzymania gazów o jak największej zawartości dwutlenku siarki. Poniaważ dane otrzymane z doświadczeń na małą skalę dały zachęcające rezultaty, jednakże nie można było z nich sądzić, jak będzie przebiegał proces w piecu fabrycznym, zdecydowano się przeprowadzić próby w piecu cementowym o długości ponad 40 m, pracującym metodą mokrą.

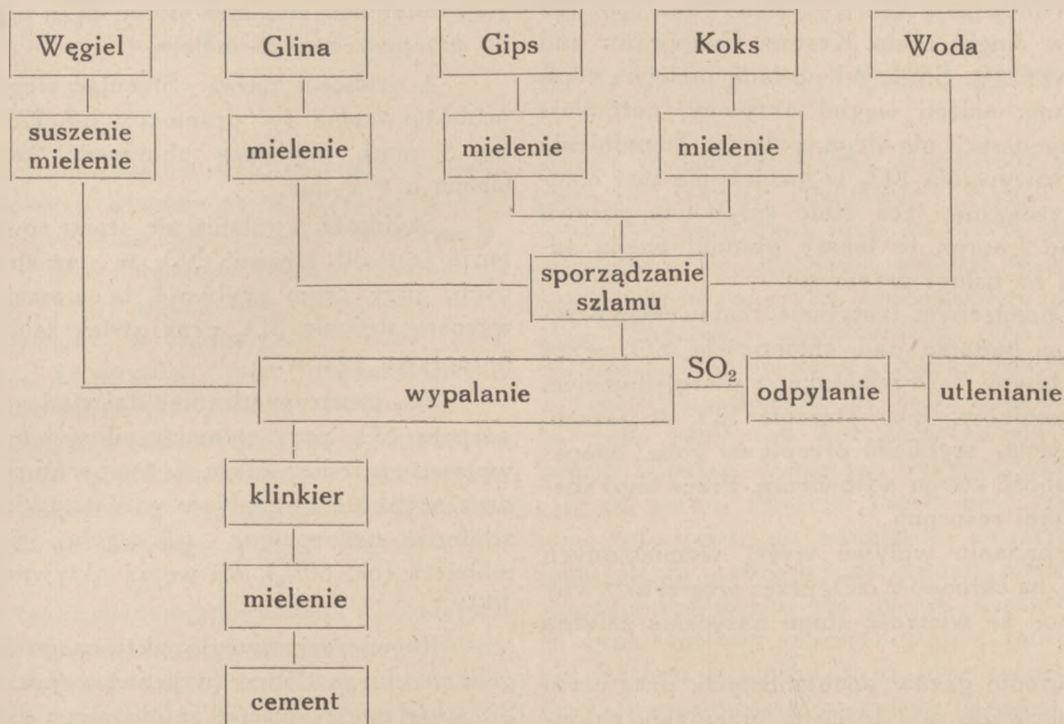
Do doświadczeń stosowano gips kopalny, glinę w 2-ch gatunkach (jeden o dużej zawartości Al_2O_3, drugi o dużej zawartości krzemionki), rudę żelazną i koks. Po zmieleniu surowców przygotowywano z nich szlam, który dostarczano do pieca opalanego pyłem węglowym. Materiał wypalony wychodził przez głowicę pieca do chłodnika i stąd do wózków, gazy powstałe z rozkładu gipsu oraz ze spalenia węgla i wysuszenia mieszanki szły przez komorę pyłową do komina. Próby gazu do analizy pobierano z komory pyłowej. (Schemat przeróbki podano w tabeli 1).

---

[1]) Pat. niem. 301 682.
[2]) Przem. Chem. 6, 1921; 10—12. 1934. Roczn. Chem. 5. 1925; 6. 1926; 8. 1928; 10. 1930; 12. 1932.
[3]) Pat. niem. 300 849; 310 070; 8. 1928; 10. 1930; 12. 1932.
[4]) Pat. franc. 428 019. Pat. niem. 324 570.

[1]) Chem. Ztg. 41. 1917.
[2]) Tonid. Ztg. 95. 1925, 8. 1926, Chem. Ztg. 51. 1927.
[3]) Żurn. Chem. Prom. 7. 1933.
[4]) Przem. Chem. 10—12. 1934.

Tabela 1.
Schemat przeróbki gipsu na SO_2 i cement portlandzki.



Kontrola ruchu polegała na określaniu stopnia zmielenia surowców, oznaczaniu wody i $CaSO_4$ w szlamie, mierzeniu temperatury w strefie ogniowej pieca i komorze pyłowej oraz oznaczaniu CaS i $CaSO_4$ w materiale wypalonym. Gazy spalinowe badano na zawartość SO_2 i innych gazów siarkowych, jak również CO_2, CO, O_2 i pary wodnej.

Podczas pracy zmieniano kilkakrotnie stosunki ilościowe poszczególnych składników i stwierdzono, że zbyt duże zawartości koksu w mieszaninie wypalanej powodowały tworzenie się większych ilości CaS, który obniżał temperaturę topnienia masy, co miało ten skutek, że zamiast spiekania materiał przywierał do ścian pieca i tworzyły się duże bryły. Gazy spalinowe zawierały obok CO_2 także CO i O_2.

Przez zmniejszenie zawartości koksu w szlamie oraz utrzymanie odpowiednich modułów hydraulicznego i silicatowego osiągnięto dobry efekt. Materiał nie miał tendencji do oblepiania pieca. Klinkier wychodzący z pieca był drobny o barwie szaro-zielonej, nie zawierał zupełnie CaS i zaledwie niewielkie ilości $CaSO_4$.

Po zmieleniu na cement wykonano analizę chemiczną i badania wytrzymałościowe, których wyniki były publikowane w Przemyśle Chemicznym.

Otrzymano więc przy odpowiednio dobranej ilości surowców całkowity rozkład gipsu, przy czym uzyskano SO_2 w koncentracji zupełnie wystarczającej dla produkcji kwasu siarkowego.

Otrzymywanie równoczesne w tym procesie gazów zawierających dwutlenek siarki i cementu portlandzkiego jest wskazane ze względów technicznych, uzyskuje się bowiem wówczas najwyższy stopień rozkładu gipsu oraz największą koncentrację dwutlenku siarki, a poza tym przyczynia się do zwiększenia rentowności procesu.

Do doświadczeń w skali fabrycznej zużyto przeszło 1 000 t surowców, przy czym zużycie węgla było niewiele większe od przeciętnego jego zużycia, przy otrzymywaniu cementu portlandzkiego z wapniaka i gliny.

Możliwości dokoncentrowywania gazów zawierających małe ilości SO_2.

Próby dokoncentrowywania rozcieńczonych gazów hutniczych i innych (zawierających małe ilości SO_2) celem przeróbki ich na kwas siarkowy czynione były już od dawna. Spośród całego szeregu prac wykonanych z tej dziedziny na szczególną uwagę zasługuje pomysł Allena [1]), który zastosował do tego celu węgiel aktywny, wykorzystując własności chłonne tego ciała porowatego o doskonale rozwiniętej powierzchni.

Dalsze badania szły w kierunku otrzymywania odpowiednich do tego celu węgli aktywnych.

W Niemczech w 1916 r. zbudowano w fabryce Bayera w Lewerkusen [2]) instalacje do wzbogacania w SO_2 gazów niskoprocentowych, stosując węgiel drzewny aktywowany, jako adsorbent.

---

1) Pat. Ang. 189 (1879).
2) Pat. niem. 304262.

Następnie zwrócono uwagę na inne substancje, posiadające własności chłonne, jak np. krzemionka aktywna (silica-gel), którą zastosowano po raz pierwszy w Anglii przez Kestner Evaporator and Engineering Co [1]). Silica-gel posiada mniejszą zdolność chłonną, aniżeli węgiel aktywny, natomiast podczas regeneracji nie ulega spaleniu. Zagadnienie dokoncentrowywania SO_2 w gazach nie jest ostatecznie rozwiązane, lecz stale sprawa ta posuwa się naprzód i coraz to lepsze gatunki węgla oddawane są na usługi przemysłu.

W Chemicznym Instytucie Badawczym przeprowadzono badania nad chłonnością SO_2 przez węgiel aktywny i krzemionkę z uwzględnieniem takich czynników, jak: stężenie SO_2 w gazach, czas chłonięcia, szybkość przepływu gazu, temperatura, grubość ziarna adsorbenta. Prócz tego zbadano warunki resorpcji.

Po zbadaniu wpływu wyżej wymienionych czynników na chłonność SO_2 przez węgiel aktywny stwierdzono, że wielkość stanu nasycenia zależna jest od:

1. stężenie gazów pochłanianych, przy czym przy jednakowych szybkościach przepływu chłonność wzrasta w miarę zwiększania stężenia SO_2 w gazach.

2. temperatury, w której odbywa się pochłanianie. Stan nasycenia jest większy w temperaturach niższych.

3. czasu chłonięcia. W miarę zwiększania czasu wzrasta ilość SO_2 pochłoniętego przez węgiel, natomiast stosunek ilości SO_2 pochłoniętego do przepuszczonego maleje.

4. grubości ziarna. Stosując węgiel o różnej grubości ziarna (w granicach od 225 oczek/cm^2 do 5 mm), najlepszą chłonność uzyskano dla ziarna o Ø 2 mm.

Szybkość ustalania się stanu równowagi zależna jest od stężenia SO_2 w gazach pochłanianych, przy czym szybkość ta wzrasta w miarę wzrostu stężenia SO_2 oraz zwiększenia prędkości przepływu gazów.

Po przeprowadzeniu doświadczeń nad adsorpcją SO_2 przy pomocy silica-gelu i zbadaniu wpływu stężenia, czasu i temperatury chłonięcia oraz szybkości przepływu gazów stwierdzono, że zdolność adsorpcyjna silica-gelu jest znacznie mniejsza (ok. 60%), niż węgla aktywnego (prawie 100%).

Regeneracja węgla aktywnego oraz silica-gelu przebiega dobrze (najlepiej w tem. 250—400°). Silica-gel ma tę zaletę, że nie ulega spaleniu podczas regeneracji.

Temperatura i czas wyprażania węgla mają duży wpływ na jego ponowną zdolność adsorpcyjną.

Zdolność ta znacznie zmalała, gdy resorpcję prowadzono w ciągu dłuższego czasu oraz w temperaturze powyżej 400°.

[1]) Chem. Apparat. 159 (1925).

D Y S K U S J A

Rektor Prof. J. Zawadzki: Jednym z ciekawych wniosków jest ten, że zużycie węgla opałowego jest prawie takie samo jak przy cemencie. Główne zużycie ciepła nie idzie na reakcję, ale na promieniowanie i inne cele. Reakcje rozkładu siarczanów są bardziej endotermiczne i co najwyżej o tę różnicę zużywa się więcej ciepła. Co do dokoncentrowywania gazów, to korzystniejsze wydają się inne metody poza adsorpcyjnymi, które przebiegają łatwo i kto wie, czy nie prędzej doprowadzą do wyników. Proces polega na stosowaniu takich zasad organicznych, które mają temperaturę wrzenia bardzo wysoką, a więc niską prężność pary. Te sprawy starannie opracowano w skali technicznej.

Prof. W. Dominik: Czy w tych doświadczeniach, które były robione z otrzymywaniem cementu z gipsu w stanie wilgotnym przerabiano dalej SO_2 i w jaki sposób?

Inż. Staufer. W jaki sposób były gazy chłodzone? Przeprowadzenie chłodzenia na skalę techniczną nastręcza wielkie trudności. Czy były prowadzone w tym kierunku jakieś doświadczenia?

Inż. M. Kapłan: Jaka była koncentracja SO_2 w gazach?

Inż. A. Kaczorowski: W cementowni SO_2 dalej nie przerabiano. Chodzi o stwierdzenie zawartości SO_2 w gazach, a dalsza przeróbka nas nie interesowała. Koncentracja SO_2 była taka, że dokoncentrowywać nie było potrzeba.

Inż. Z. Zaleski zaznacza, że pracowano metodą mokrą z konieczności ze względu na warunki lokalne.

Prof. W. Dominik zauważa, że nawet w razie użycia mokrej metody kwestia przejścia do kwasu siarkowego nie nastręczałaby trudności.

Rektor Prof. J. Zawadzki: Jeżeli chodzi o to, czy można pracować metodą suchą, to są dane, że nie ma żadnych trudności i można mieć gazy jeszcze bardziej stężone. Nie ma żadnych obaw, aby gazy były zbyt rozcieńczone. Ze względu na charakter procesu, a mianowicie pracę w strefie reakcyjnej, mogą wystąpić inne trudności. Jeżeli chodzi o dalszą przeróbkę SO_2, to nie powinna nastręczać żadnych kłopotów.

Dr Inż. STANISŁAW MICEWICZ
Szopienice

Hutnictwo cynkowe w Polsce jako producent kwasu siarkowego

Polska pod względem surowców dla produkcji kwasu siarkowego znajduje się w odmiennych warunkach niż inne kraje. Siarki mamy bardzo mało, bywała ona u nas dobywana tylko w warunkach wyjątkowych. Piryty własne, jak dotychczas, również wydobywamy w ograniczonej ilości. Przy braku siarki i pirytów, tych najważniejszych wszędzie surowców dla kwasu siarkowego — mamy wzamian poważnie rozbudowane hutnictwo cynkowe oparte o blendę, którego wytwórczość przewyższa kilkakrotnie wewnętrzne zapotrzebowanie cynku metalicznego i jego dalszych pochodnych.

Hutnictwo cynkowe przerabiając blendę produkuje również większość naszego kwasu siarkowego; produkcja ta wyniosła w 1936 r. — 155 000 t 50° Bé, w 1937 r. 184 000 t, obok 70 000 t i 119 000 t kwasu otrzymanego w tychże latach z pirytu. Procentowo:

	1936 r.	1937 r.
z blendy	69%	61%
z pirytów	31%	39%

Wynika z tego, że blenda cynkowa, chociaż jej udział w ogólnej produkcji kwasu spada, jest jeszcze u nas najważniejszym surowcem dla kwasu siarkowego.

Taki stan rzeczy wynika z naszego dobrze rozbudowanego hutnictwa cynkowego. Nasz przemysł chemiczny w skali światowej nie odgrywa większej roli, nasze hutnictwo cynkowe natomiast, dzięki, częściowo własnym rudom cynkowym, wieloletniej tradycji na Śląsku, doskonale rozbudowanym i nowoczesnym urządzeniom rozwinęło się na światową skalę. Był okres czasu, gdy polski cynk znajdował się na trzecim miejscu w zestawieniu światowej wytwórczości cynku, ustępując pierwsze i drugie miejsce St. Zjednoczonym i Belgii. Produkowaliśmy wówczas 12,97% cynku wytwarzanego w całym świecie. Obecnie, z powodu różnych dla nas nieprzychylnych okoliczności, nasza produkcja cynku została zepchnięta na piąte względnie szóste miejsce, ale pomimo to można ją jeszcze mierzyć na skalę światową.

Kwas siarkowy jest ubocznym produktem przy prażeniu blendy cynkowej, głównym pozostaje zawsze cynk. Sytuacja podobna, że z jednego surowca wydobywa się dwa produkty, cynk i kwas, ma prócz swoich stron dodatnich także i ujemne. Zazębiają się ze sobą dwa odrębne, od siebie niezależne przemysły. Kwasu siarkowego potrzebuje krajowy przemysł chemiczny, głównie nawozów sztucznych, gdy cynk idzie na cały świat. Wywóz cynku na rynki światowe i sprzedaż kwasu siarkowego na naszym rynku wewnętrznym nie są niczym powiązane. Ten stan rzeczy wywołuje pewne trudności. Huty cynkowe często znajdowały się w trudnym położeniu, bo albo zapotrzebowanie na kwas nagle tak wzrastało, że nie można go było w żądanych terminach wykonać, albo wytwarzał się zastój, zbiorniki kwasu były przepełnione i nie było gdzie go pomieścić. Zatrzymanie prażenia blendy cynkowej jest sprawą poważną, grozi wygaszeniem pieców cynkowych, stratą odbiorców na cynk. Sprawa unieruchomienia fabryki kwasu jest w tym wypadku dużo poważniejsza niż fabryki kwasu opartej o piryty. Sytuacja pod tym względem na hutach cynkowych bywała wprost katastrofalna. Nie możemy tracić zagranicznych odbiorców na cynk i pozostawić swemu losowi ludność robotniczą, której los jest związany z hutnictwem cynku; nie jest prostą sprawą wygaszać piece cynkowe. Huty cynkowe ucierpiały mocno podczas ostatniego kryzysu, kiedy zbytu na kwas nie było i kiedy powstały fabryki kwasu siarkowego, produkujące z hiszpańskich pirytów.

Ten stan rzeczy obecnie należy już do przeszłości, ale nie jest wykluczone, że może on jeszcze się powtórzyć. Bo podobnie jak powtarza się historia, powtarzają się jeszcze częściej sytuacje ekonomiczne.

Poza tymi trudnościami, wynikającymi z braku zbytu kwasu, hutnicy cynku mają jeszcze inne. Kwas siarkowy jest produktem wyraźnie sezonowym, co wynika z potrzeb fabryk, nawozów sztucznych i rolnictwa. Nadchodzą okresy masowych żądań kwasu w określonych terminach, w sezonie. Wszystkie fabryki kwasu pracują mniej więcej jednakowo przez cały rok, ich zdolność przechowywania kwasu jest ograniczona, dlatego niezbędne jest wzajemne uzgodnienie potrzeb odbiorców i wytwórców kwasu i pewna planowość podziału pomiędzy spożywców.

Mówiłem już o tym, że nasza produkcja cynku i nasz udział w produkcji światowej w ostatnich latach uległ zmniejszeniu. To nie produkcja światowa uległa poważniejszemu wzrostowi, to zmniejszył się nasz faktyczny udział w tej produkcji. Ten nieprzyjemny fakt świadczy, z jak

wielkimi trudnościami walczy nasze hutnictwo cynku o swoje miejsce w świecie. Nasze zapasy blendy cynkowej są ograniczone i jesteśmy zmuszeni gospodarować nimi oszczędnie i racjonalnie. Przy dzisiejszym, bardzo poważnym stanie przemysłu cynkowego, wywołanym niską ceną międzynarodową na cynk, wszystkie produkty uboczne muszą być jak najlepiej wyzyskane. Podstawowym produktem ubocznym hutnictwa cynku jest kwas siarkowy, dlatego w tym stanie rzeczy siarka musi być możliwie wykorzystana. Jeżeli zaś chcemy utrzymać przynajmniej na obecnym niskim w stosunku do 1929 r. stanie produkcję cynku, musimy mieć zapewniony zbyt na produkowany kwas. Jeżeli spadłoby spożycie kwasu, względnie jeżeli uruchomione zostaną nowe wytwórnie, wówczas siłą rzeczy produkcja cynku musiałaby zostać jeszcze dalej ograniczona. Odbiłoby się to na bezrobociu, na bilansie handlowym i dopływie dewiz do kraju gdyż, jak wspomniałem, cynk jest jednym z produktów polskich nastawionym w 4/5 na wywóz.

Czy może ktoś przypuszcza, że ten wywóz cynku jest obecnie jakimś kokosowym interesem? Rozwieję te złudzenia, gdy wskażę, że w 1928 r. cena za tonę cynku, według notowań londyńskiej giełdy metalowej, która jest tu miarodajna, wynosiła 1 500 zł a obecnie w maju 1938 r. wynosiła ok. 320 zł za t. W tym mieści się wszystko, wydobycie i wzbogacenie rudy, przewozy, ok. sześciu ton węgla niezbędnego oraz wykonanie ciężkiej i wymagającej licznej obsługi pracy hutniczej. Nie trudno dojrzeć, że w hutnictwie cynku stoimy na samej granicy, albo już poniżej granic opłacalności.

Wartość wywozu produktów przemysłu cynkowego i ołowianego, tj. cynku, pyłu cynkowego, blachy cynkowej, kadmu, ołowiu i tlenków ołowiu, ze 170 mil. zł w 1929 r., spadła na 32 mil. zł w 1936 r.

Kryzys w hutnictwie cynku odbił się naturalnie na produkcji kwasu siarkowego z blendy. Ograniczeniom produkcji cynku towarzyszyło zamykanie fabryk kwasu siarkowego. W Szopienicach, jednym z ośrodków śląskiego przemysłu cynkowego, w wspomnianych siedmiu latach unieruchomiono cztery systemy komorowe, o łącznej pojemności ok. 50 000 m³ komór. W Trzebini unieruchomiono trzy systemy komorowe o pojemności ok. 20 000 m³. W hucie Łazarza unieruchomiono ok. 20 000 m³ komór. W hucie Lieres unieruchomiono dwa systemy kontaktowe. W Siemianowicach unieruchomiono jeden system komorowy o 8 500 m³ komór i dwa systemy kontaktowe.

W ten sposób mamy na Śląsku i na pograniczu Śląska cały szereg fabryk kwasu siarkowego nieczynnych, dawniej opartych o blendę cynkową. Są one jeszcze w stanie lepszym lub gorszym, częściowo podniszczone, ale przeważnie z pewnym nakładem mogą znowu być doprowadzone do stanu używalności. Biorąc pod uwagę zaopatrzenie kraju w kwas siarkowy, czy to w warunkach normalnych, pokojowych, czy też nienormalnych, wojennych, kiedy każda tona kwasu siarkowego nabiera znaczenia i cen wyjątkowych, powolne niszczenie i upadek tych kilkunastu wytwórni kwasu siarkowego należy uznać za zjawisko bardzo niepożądane. Nie należy dopuścić do zniknięcia i zupełnego zlikwidowania tych wytwórni, co niechybnie w prędkim czasie nastąpić musi, o ile nie poprawią się warunki. Trzeba szukać wyjścia z tej sytuacji i wytworzyć warunki rynkowe dla uniemożliwienia pracy zamkniętym fabrykom kwasu siarkowego, które dzisiaj z powodu braku zbytu na kwas i trudności w produkcji cynku, stoją unieruchomione i grozi im zupełne zniszczenie.

Jest możliwa taka sytuacja, że stanie się obojętne, czy kwas siarkowy będziemy wytwarzać z pirytów czy blendy, siarki czy odpadków zawierających siarkę i pochodzących z gazowni, koksowni, hut żelaza, lub nawet gipsu czy jakichś siarczanów. Komory, wieże i kontakty będą zawsze potrzebne dla przetworzenia SO_2 w SO_3 i ostatecznego wytworzenia kwasu. Z jakiegokolwiek punktu widzenia przystępować do tego zagadnienia, zamieranie istniejących wytwórni kwasu, niszczenie olbrzymiego kapitału, który jest w nich zainwestowany, będzie zawsze marnotrawstwem.

Jak możnaby dokonać poprawy sytuacji w przemyśle cynkowym i równocześnie na rynku kwasu siarkowego? Przede wszystkim potrzebne jest pewne poparcie dla naszego hutnictwa cynkowego i ułatwienie mu walki konkurencyjnej. Cena 320 zł za tonę cynku w Londynie jest rujnującą dla kopalni i hut cynkowych. Nasze hutnictwo znajduje się w dużo mniej korzystnych warunkach produkcji niż analogiczna wytwórczość w Belgii, Niemczech i krajach Wielkiej Brytanii. Dla ogólnej poprawy hutnictwa powinna towarzyszyć poprawa na rynku kwasu siarkowego. Będzie ona możliwa nie przez wyszukiwanie nowych źródeł i surowców dla kwasu siarkowego, ale przez zwiększenie zapotrzebowania na kwas przez jego odbiorców, przede wszystkim przemysł superfosfatowy i siarczanu amonu. Przemysł sztucznych nawozów zależy całkowicie od stanu rolnictwa. Jednym z najważniejszych dezyderatów dla sfer miarodajnych w sprawie kwasu siarkowego powinien być nasz apel. Jak największe ułatwienia kredytowe i inne dla rolnictwa w celu nabywania przez nie sztucznych nawozów! W tym jednym postulacie łączą się ze sobą różne i bardzo ważne odcinki życia gospo-

darczego, hutnictwo cynkowe walczące o swój udział w światowej produkcji cynku, przemysł kwasu siarkowego, którego narazie mamy zbyt dużo na nasze skromne potrzeby, wreszcie sami wytwórcy nawozów sztucznych, którzy także mogliby więcej wytwarzać. A poza tymi zagadnieniami gospodarczymi pozostaje najważniejsze, zagadnienie obrony Państwa, dla którego tak kwas siarkowy jak i cynk są materiałami najbardziej istotnymi.

My nie możemy prowadzić sporów czy kwas należy wytwarzać z pirytów czy blendy, czy innego materiału zawierającego siarkę. Hutnictwo cynkowe jako producent kwasu ma tę przewagę nad innymi wytwórcami, że rozporządza częściowo rodzimym, dobrym i cennym surowcem, blendą. Rozporządza ono licznymi fabrykami kwasu, które nawet przy zwiększonym zapotrzebowaniu na kwas mogą z łatwością produkcję podjąć, bądź to z blendy, bądź z markazytów, które również na Śląsku wydobywamy. Nie wynika z tego, aby hutnictwo cynkowe dążyło do jakiegoś zmonopolizowania produkcji kwasu w Polsce. Uznajemy, że wytwórnie kwasu oparte o inne surowce, położone w innych częściach kraju, są niezbędne. Ale powinny one powstawać w miarę istotnego wzrostu zapotrzebowania na kwas siarkowy przez rynek wewnętrzny. Uważam, że spożycie sztucznych nawozów jest u nas tak znikome, że pewne podniesienie kultury uprawy roli przez naszych włościan otworzy prędko wewnętrzny rynek zbytu dla kwasu siarkowego dosyć pojemny dla wszystkich wytwórców. Marzył nasz największy poeta żeby jego książki zbłądziły pod strzechy. My chemicy polscy powinniśmy mieć inne marzenie, aby jak najwięcej worków ze superfosfatem i siarczanem amonu zbłądziło pod strzechy, bo ich tam jeszcze prawie nie ma. W zwiększonym spożyciu nawozów sztucznych przez włościaństwo widzę nie tylko podniesienie materialne i kulturalne, tej najliczniejszej w Polsce warstwy mieszkańców. Widzę w tym największy dźwig dla podźwignięcia Polski całej wzwyż.

Obecną zdolność produkcyjną kwasu siarkowego dla samego hutnictwa cynku w Polsce obliczamy na 15 000 t kwasu komorowego 60° miesięcznie i 5 000 t kwasu kontaktowego 100%. Tę ilość kwasu możnaby wyprodukować na istniejących na Śląsku instalacjach, po przeprowadzeniu niezbyt kosztownych napraw, z blendy lub miejscowych markazytów. Możliwe nawet byłoby przekroczenie tej cyfry, bez większych trudności, ale muszą się poprawić warunki na światowym rynku cynkowym, a w kraju musi pojawić się zwiększone zapotrzebowanie kwasu.

Poziom techniczny wytwórni kwasu przy hutach cynkowych jest wysoki. Wytwarza się kwas dymiący i akumulatorowy. Metody prażenia rud cynkowych stoją na najwyższym poziomie. Fabryki kwasu siarkowego są też dobrze urządzone, obok kontaktów platynowych na różnych podkładach mamy też kontakty wanadowe. Wielki park cystern kolejowych stoi do dyspozycji. Słowem jest wszystko do produkcji, brakuje jednego — odbiorców.

Wyżej wymienione wywody ilustrują załączone tabele 1, 2, 3, 4, 5.

Tabela 1.
Zestawienie produkcji cynku wg statystyki fy Minerais & Metaux, Paris.

Rok	Światowa produkcja t	Z tego Polska t	%
1922	709 400	84 700	11,94
1924	1 005 100	92 900	9,26
1926	1 234 800	123 700	10,02
1928	1 429 940	161 700	11,32
1930	1 405 100	174 400	12,45
1932	789 400	84 950	10,74
1934	1 184 400	92 200	7,78
1936	1 494 800	94 300	6,31

Tabela 2.
Stan zatrudnienia w hutach cynkowych i kopalniach kruszcu.

Rok	Liczba zatrudnionych robotników			Produkcja miesięczna cynku t
	w kopalniach	w hutach	Razem	
1929	4 913	9 891	14 804	14 182
1930	4 594	9 129	13 723	15 029
1931	2 784	7 722	10 506	11 516
1932	1 268	4 786	6 054	7 409
1933	1 323	4 217	5 540	6 966
1934	1 615	4 635	6 250	8 137
1935	1 192	4 123	5 315	7 082
1936	1 247	4 108	5 355	7 756
1937 czerwiec	1 934	4 835	6 769	9 092

Na zakończenie mego referatu pragnę jeszcze podnieść znaczenie kwasu siarkowego w warunkach odmiennych, anormalnych, wojennych. Mam duże doświadczenie w tej sprawie, przez szereg lat podczas wielkiej wojny byłem technicznym kierownikiem czterech systemów kontaktowych, zaopatrujących w oleum szereg wielkich wytwórni materiałów wybuchowych. Otóż możliwości produkcyjne tych wytwórni zależały w pierwszym rzędzie prawie wyłącznie od możliwości zaopatrzenia ich w mieszaninę nitrującą. Kalkulacje

Tabela 3.
Produkcja krajowa i import rud cynkowych.

Rok	Wydobycie rudy cynkowej t	Import rudy cynkowej t	Razem t
1928	246 278	191 113	437 391
1929	301 866	196 735	498 601
1930	462 000	207 684	669 684
1931	240 000	149 779	389 779
1932	73 000	100 745	173 745
1933	125 000	112 981	237 981
1934	161 000	100 848	261 848
1935	138 000	64 026	202 026
1936	143 300	72 962	216 262

Tabela 4.
Cyfry dotyczące kwasu siarkowego w przelicz. na 50° Bé.
sprzedaż przedsiębiorstw zorganizowanych w Zjednoczeniu sprzedaży kwasu siarkowego Sp. z o. o.

Rok	Produkcja kwasu siark. t	Sprzedaż przez „Zjednoczenie" t	Własne zużycie Produc. t	Łączny zbyt t
1929	315 778	161 636	132 757	294 393
1931	168 946	118 498	53 780	172 278
1933	178 942	105 705	70 409	176 114
w tem z pirytów	18 275			
1935	167 504	121 622	49 217	170 839
w tem z pirytów	19 895			
1937	242 387	153 470	76 292	229 762
w tem z pirytów	59 210			

Tabela 5.
Zbyt kwasu siarkowego według poszczególnych kategorii przemysłu sprzedanego przez Zjednoczenie sprzedaży kwasu siarkowego Sp. z o. o.

Przemysł	1929 t	1931 t	1933 t	1935 t	1936 t
nawozów sztucznych . . .	88 646	61 070	50 126	59 513	76 925
naftowy	22 439	17 741	16 403	15 233	15 120
materiałów wybuchowych .	9 449	7 641	7 098	5 736	10 494
metalowy	7 925	6 972	6 500	7 259	12 156
chemiczny	16 669	11 661	12 784	17 480	16 776
włók. i sztucz. jedw. . . .	10 245	10 052	10 514	14 137	19 940
papierniczy	—	—	—	—	823
różni	1 312	650	2 082	2 153	1 236
eksport	4 951	2 711	198	111	—
Razem . .	161 636	118 498	105 705	121 622	153 470

Cyfry w przeliczeniu na 50° Bé.

o ilości wyprodukowanej nitrocelulozy, nitrogliceryny, nitrotoluenów czy kwasu pikrynowego, były oparte na możliwościach wytworzenia i przydziału stężonego kwasu siarkowego. Ten stan rzeczy zmienił się o tyle, że drugi składnik mieszaniny nitrującej, kwas azotowy, otrzymujemy z powietrza, surowca wszędzie dostępnego. Moje ówczesne kalkulacje oparte były na tym założeniu, że dla rozkładu saletry chilijskiej jest potrzebna równoważna ilość kwasu siarkowego. Dzisiaj jest cokolwiek inaczej, ale pomimo to żadnego dla wojska ważnego materiału wybuchowego bez stężonego kwasu siarkowego otrzymać jeszcze nie możemy.

Uważam, że organizatorom dzisiejszego zebrania dyskusyjnego należy się wielka wdzięczność, że ten temat o ogromnej doniosłości dla kraju poruszyli na forum publicznym. Pozwoli nam to oświetlić sytuację, w jakiej znajduje się nasz kraj pod względem zaopatrzenia w kwas siarkowy i siarkę. Zdanie sobie sprawy z tego położenia i przedsięwzięcie w czas odpowiednich kroków, pozwoli nam może uniknąć niezmiernie cieżkich sytuacji, kiedy za brak materiałów obronnych, do wytwarzania których kwas siarkowy jest potrzebny w wielkich ilościach, trzeba płacić najwyższą ceną na jaką nas stać, życiem i krwią naszych żołnierzy.

Prof. Dr Inż. W. DOMINIK
Warszawa

Przeróbka pirytów na siarkę

Istniejące w Polsce centralne złoża pirytów przedstawiają najbogatszy i z punktu widzenia wojskowego najpewniejszy surowiec do otrzymywania siarki. Niestety sprawa przeróbki pirytów na siarkę nie jest dotąd tak rozwiązana, ażeby można było mieć do wyboru metody fabrycznie wypróbowane, jak to jest np. gdy chodzi o przeróbkę pirytów na kwas siarkowy.

Jedyną stosowaną obecnie na skalę przemysłową motodą jest sposób opracowany przez firmę Orkla. Metodę tę stosuje się fabrycznie w trzech miejscach tj. w Norwegii, Hiszpanii i w Portugalii. Przedstawia się ona następująco: Piryt stapia się z koksem, wapniakiem i kwarcytem w piecu szybowym, przy czym u dołu otrzymuje się żużel oraz surową miedź zaś u góry pieca uchodzą gazy zawierające siarkę, która powstała przez redukcję SO_2, tworzącego się w dolnej części tego pieca pod wpływem powietrza. W Norwegii otrzymuje się tą drogą ok. 70 000 t siarki z wydajnością ok. 80%-wą. Całą zawartość żelaza traci się w postaci żużla. Coprawda należy dodać, że wartość sprzedażna żelaza zawartego w pirycie nawet w razie przeprowadzenia go na wysokoprocentowy tlenek żelaza wynosi zaledwie mniej więcej czwartą część wartości dającej się z pirytu wydobyć siarki. Niemniej jednak tej wartości nie można zaniedbać w rachunku tym bardziej, że materiały dodatkowe, potrzebne przy metodzie Orkla stanowią równocześnie dodatkowe obciążenie produkcji. Że metoda ta nie jest rozwiązaniem idealnym, widać choćby z tego, że jest ona stosowana dotąd tylko do pirytów bogatych w miedź, którą podczas przeróbki wyosabnia się z wydajnością 80%-wą, poprawiając znacznie bilans. Każdy bowiem procent miedzi przedstawia wartość 7—8% siarki zaś każdy procent siarki wart jest ok. 4% żelaza. Polskie piryty nie są miedzionośne a ich przeróbka metodą Orkla nie przedstawia szczególnego interesu jak to później wykażemy.

Należałoby raczej rozważyć inne możliwości, których jest znaczny wybór jak to widać z następujących reakcji.

1. $FeS_2 = FeS + S$
2. $3\,FeS_2 + 2\,O_2 = Fe_3O_4 + 6\,S$
3. $3\,FeS_2 + 2\,SO_2 = Fe_3O_4 + 8\,S$
4. $3\,FeS_2 + 4\,H_2O = Fe_3O_4 + 2\,S + 4\,H_2S$
   $4\,H_2S + 2\,O_2 = 4\,H_2O + 4\,S$
5. $4\,FeS_2 + 11\,O_2 = 2\,Fe_2O_3 + 8\,SO_2$
   $SO_2 + 2\,H_2 = 2\,H_2O + S$
6. $2\,H_2S + SO_2 = 3\,S + 2\,H_2S.$

Ten duży wybór reakcyj, który dałby się jeszcze uzupełnić innymi kombinacjami przytoczonych równań nie jest jednakowoż bez zastrzeżeń. Zastrzeżenia są różnorodne:

Reakcja 1. przy zwykłej destylacji nie przechodzi ściśle według równania i daje małą wydajność siarki, wymagając przy tym dużego zużycia ciepła. Pozostałość musi być w dodatkowy sposób zużytkowana.

Reakcje 2 i 3 nie zachodzą ilościowo przy niskich temperaturach a dla osiągnięcia odpowiedniej temperatury wymagają dodatkowego ogrzewania.

Reakcje dalsze wymagają równoczesnego stosowania kilku procesów, przez co są droższe od poprzednich. Wreszcie występująca w nich reakcja z udziałem pary wodnej jest niekompletna ze względu na swój charakter odwracalny.

Rozpatrując bliżej pod względem termochemicznym różne możliwości, łatwo dojść do wniosku, że najbardziej obiecujące jest równanie 2.

$3\,FeS_2 + 2\,O_2 = Fe_3O_4 + 6\,S$ (para) $+ 90\,700$ kal. [1])

Przy użyciu powietrza oblicza się dla tej reakcji temperaturę maksymalną 772° jeżeli powietrze nie jest podgrzane. Straty ciepła obniżają znacznie tę temperaturę, tak że dotychczasowe próby nie dały pomyślnego skutku i wykazały zawsze niezupełny rozkład pirytu przy równoczesnym powstaniu SO_2 obok siarki. Inaczej przedstawia się sprawa, jeżeli zastosuje się czysty tlen a nie powietrze. Wtedy maksymalna temperatura wyniesie 1 494° co już jest za wiele, gdyż może wywołać stopienie Fe_3O_4. W tym wypadku proces ten nie mógłby też być prowadzony w piecach mechanicznych, które wymagają temperatury nie wyższej jak 850°.

Odpowiednie obniżenie temperatury daje się jednakowoż osiągnąć przez rozcieńczenie gazem dodatkowym a jedynym gazem korzystnie w tym wypadku działającym może być tylko SO_2. Gaz ten powoduje sam według równania 3. rozkład pirytu na siarkę i Fe_3O_4 i może służyć znakomicie jako medium cyrkulujące, przenoszące ciepło i usuwające z przestrzeni reakcyjnej wytworzone pary siarki. Bez zastosowania takiego ośrodka trudno byłoby z jednej strony utrzymać temperaturę na

[1]) Ciepła reakcyj, wchodzących w zakres naszych rozważań są następujące:

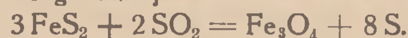
$FeS_2 = Fe + 2\,S$ (romb) $- 35\,000$ kal
$Fe_3O_4 = 3\alpha - Fe + 2O_2 - 266\,800$ kal
$Fe_2O_3 = 2\alpha - Fe + 1{,}5O_2 - 195\,100$ kal
S (romb) = S (para) $- 11\,600$ kal
$SO_2 = S$ (romb) $+ O_2 - 70\,900$ kal

dostatecznie niskim poziomie z drugiej zaś strony trudno byłoby usunąć reszki siarki z pirytu, do czego niezbędne jest należyte wyzyskanie zasady przeciwprądu. Coprawda możnaby również myśleć o takim prowadzeniu tej reakcji, ażeby powstający Fe_3O_4 ulegał równocześnie stopieniu. Wtedy należałoby właśnie dążyć do skoncentrowania wydzielonego ciepła, ale równocześnie należałoby opracować najwłaściwsze zużytkowanie energii cieplnej, tkwiącej w odpływającym magnetycie, jak również opanować związane z tym trudności aparaturowe, a właściwie raczej materiałowe.

Najmniej trudności przedstawiałoby jednak zastosowanie do reakcji zwykłego typu pieca do prażenia miałkich pirytów np. pieca systemu Lurgi.

Otrzymanie wypałków w postaci miałkiej, tak jak się je uzyskuje w piecu mechanicznym, pozwala w razie prażenia tylko na magnetyt przeprowadzić następnie separację elektromagnetyczną od ewentualnych zanieczyszczeń tlenkiem cynku, co dla niektórych pirytów może być bardzo ważne.

W piecu takim od dołu wchodziłby gazowy SO_2, który by się podgrzewał od opadającego na dół Fe_3O_4 przy czym usuwałby z niego resztki pirytu według reakcji



$$3\,FeS_2 + 2\,SO_2 = Fe_3O_4 + 8\,S.$$

W miarę jak wzrastałaby koncentracja par siarki w SO_2, należałoby doprowadzać tlen dla częściowego jej spalania, przy czym zapewne należałoby dla uniknięcia miejscowego przegrzania wprowadzać nie czysty tlen lecz jego mieszaninę z SO_2. U góry pieca byłyby wprowadzane piryty zaś gazowe produkty reakcji musiałyby być odciągane z aparatury nie u samej góry, gdzie pod wpływem zimnego pirytu mogłaby następować kondensacja par siarki, lecz w odpowiedniej wysokości pieca, posiadającej odpowiednią temperaturę. U góry zaś musiałoby również być stosowane przedmuchiwanie gazowym SO_2 ewentualnie z dodatkiem tlenu celem przesuwania par destylującej siarki ku wylotowi gazów.

Gazy musiałyby następnie być poddawane chłodzeniu oraz elektrycznemu odpylaniu od siarki, poczem wracałaby do pieca. Z siarką przechodziłoby z pieca zapewne nieco pyłu pirytowego i byłoby rzeczą do ustalenia, czy pył ten należy oddzielić przez frakcjonowane osadzenie elektryczne przy różnych temperaturach czy też przez następne rafinowanie siarki.

Proces mógłby być kierowany tak, ażeby cyrkulująca ilość SO_2 nie ulegała na ogół zmianie zaś dla wyrównania drobnych wahań mógłby służyć zapas czyto gazowego czy też płynnego SO_2. Należałoby raczej sądzić, że powinien to być płynny bezwodnik siarkawy ze względu na łatwość magazynowania.

Ponieważ zanieczyszczenia tlenu oraz nieszczelności mogłyby stopniowo rozcieńczać krążący SO_2, należałoby go stale w pewnej ilości wypuszczać z obiegu nazewnątrz i poddawać oczyszczaniu albo przez odpowiednie schłodzenie albo też przez pochłanianie i następne wydestylowywanie z roztworu.

Koszt takiego urządzenia powinien się różnić od odpowiedniego pieca do prażenia tej samej ilości pirytu na SO_2 o cenę urządzenia do wytwarzania tlenu, przy czym na 3 kg siarki potrzeba 1 kg tlenu czyli inaczej na 1 t siarki należy mieć do dyspozycji 250 m^3 tlenu pod ciśnieniem atmosferycznym i przy temperaturze 20^0.

Nie mogłem znaleźć kosztów wyrobu siarki metodą Orkla. Jednakowoż należy sądzić, że musi się przy tym zużywać na tonę siarki nie mniej jak tonę koksu, jeżeli uwzględnimy konieczność stopienia przeszło dwóch ton pirytu z odpowiednią ilością topnika oraz potrzebę wyparowania jednej tony siarki. Sam koks powinien więc kosztować ok. 30 zł za tonę produktu. Pozatem żelazo w metodzie Orkla należy uważać za stracone i z tego tytułu należy potrącić na niekorzyść metody znowu ok. 30 zł, które jednak dają się zapewne zrównoważyć dodatkowym zyskiem ok. 40 kg surowej miedzi. Dodatkowy koszt tlenu należy przy metodzie tlenowej w naszych warunkach oceniać na 20 zł tj. po 8 groszy za 1 m^3 tlenu łącznie z amortyzacją, która nie przekroczy 3 grosze na 1 m^3. Z załączonego poniżej zestawienia kosztów produkcji widać, że gdyby inne koszty były jednakowe, miałaby metoda tlenowa w zastosowaniu do zwykłych pirytów ok. o 17,5 zł na tonę siarki czyli przynajmniej o 14,6% niższe koszty niż metoda Orkla ma przy przeróbce pirytów miedzionośnych. W rozumowaniu tym przyjęto, że koszt wyrobu siarki metodą norweską nie może być wyższy niż cena światowa surowej siarki tj. 120 zł za tonę. W tych warunkach naszkicowana tu metoda jest dla stosunków polskich godna uwagi i powinna być na skalę techniczną wypróbowana. Jeżeli chodzi o pewne szczegóły jej wykonania, były one badane przez p. Dr J. Wojciechowską w pracowni Chemii Nieorg. S. G. G. W. W doświadczeniach tych stwierdzono między innymi, że przy temperaturze ok. 650^0 musi piryt pozostawać ok. 1,5 godziny w zetknięciu z SO_2, ażeby z niego została całkowicie usunięta siarka, przy czym pozostaje Fe_3O_4. Wynik ten potwierdza opinię L. Wöhlera, F. Martina i E. Schmidta z 1923 r. o szybkości utleniania FeS_2 przy pomocy SO_2, chociaż E. Thieler w swojej monografii o siarce z 1936 r. uważa ten proces za zbyt powolny dla celów praktycznych.

Z e s t a w i e n i e
kosztów przeróbki pirytów metodą Orkla i metodą tlenową na 1 tonę siarki.

	Orkla (2% Cu)		tlenowa (0,0% Cu)	
piryt	2,4 t	A zł	2,100 t	0,87 A zł
tlen	—	—	0,333 „	20,0 „
koks	~ 1,000 „	30,0 „	—	—
wapniak	~ 1,500 „	4,5 „	—	—
kwarcyt	~ 1,000 „	3,0 „	—	—
amortyzacja		B „		B „
robocizna i adm.		C „		C „
energia		D „		D „
zysk z 0,8 t żelaza w wypałkach			0,800 „	30,0 „
kamień miedziany	0,040 „	30 „	—	—
	O = A	X + 7,5 zł	T = 0,87 A + X, — 10 zł	

gdy X ≥ X, wtedy $O > T + 17,5$ zł

Ponieważ zapewne $O \leq 120$ zł

więc $O - T \geq \frac{17,5}{120} \cdot \frac{100}{100} \cdot O = 14,6\% \, O$

Streszczając powyższe rozważania należy podkreślić, że:

1. Stosowana obecnie w kilku miejscach metoda przeróbki pirytów na siarkę, należącą do firmy Orkla nie jest dla Polski najlepszym rozwiązaniem.

2. Z szeregu innych reakcyj możliwych do wyzyskania wybija się na pierwsze miejsce reakcja

$$3\,FeS_2 + 2\,O_2 = Fe_3O_4 + 6\,S + 90\,700 \text{ kal}$$

przy zastosowaniu czystego tlenu do jej wykonania.

3. Ponieważ teoretycznie reakcja ostatnia powinna być tańsza w przeprowadzaniu od innych metod, należałoby znaleźć w Polsce fundusze na jej sprawdzenie na skalę półtechniczną.

Dyr. JAN WALCZYŃSKI
Kielce

Otrzymywanie kwasu siarkowego z pirytów

Z punktu widzenia użyteczności do wyrobu kwasu siarkowego mamy w Polsce kilka źródeł siarczku żelaza, a mianowicie:

1. złoże „Staszic" w Górach Świętokrzyskich,

2. piryt występujący wspólnie z rudami cynku i ołowiu w Zagłębiu śląsko-krakowskim,

3. złoża podkarpackie,

4. piryty otrzymywane przy flotacji węgla.

Najwartościowszym jest złoże „Staszic", zawierające bardzo wysoki procent siarki, bardzo niewielkie ilości iłu i gliny, krzemionki oraz innych zanieczyszczeń, a charakterystyczne brakiem innych metali ciężkich oraz arsenu, występujących normalnie w innych minerałach tego typu.

Piryt otrzymywany jako produkt uboczny przy wzbogacaniu wydobywanych rud ołowiu i cynku jest stale zanieczyszczony tymi metalami, wpływającymi niekorzystnie na przebieg prażenia i dalszego oczyszczania gazów, a zwłaszcza na wartość wypałków po wyprażeniu.

Występujące na całym Podkarpaciu piryty w licznych miejscach są niestety zbyt nieregularnie rozsiane i silnie zanieczyszczone iłami, łupkami i tym podobnymi minerałami towarzyszącymi; wydobycie ich, jak badania dotyczasowe wykazały, nie wytrzymuje kalkulacji z pirytami importowanymi a tym bardziej krajowymi i nie może być brane pod uwagę.

Użycie do wyrobu kwasu siarkowego w kraju pirytu z flotacji pyłu węglowego, jakkolwiek flotacje takie istnieją, nie jest mi znane — teoretycznie jednak biorąc, spalanie pirytu tego pochodzenia nie powinno przedstawiać większej trudności.

Tab. 1. wykazuje skład chemiczny kilku gatunków pirytu dla porównania z pirytami krajowymi, przy czym wybitnie daje się zauważyć różnica składu chemicznego między markazytem ze złoża „Staszic" a pirytami innego pochodzenia.

Jeżeli chodzi o warunki, jakim piryt powinien odpowiadać, to ściśle tego literatura nie wskazuje, zależy to bowiem w pierwszym rzędzie od opłacalności danego gatunku. Piryty pierwszorzędnej jakości mają mieć według Waesera skład następujący:

	normalnie	maksimum
wilgoć	0,2%	—
siarka	44—50%	—
żelazo	40—44%	—
miedź	0,2—0,4%	6%
	2—4%	o ile wypałki są odmiedziowywane
arsen	0,01—0,02%	0,6%
cynk	0,2%	1,0%
ołów	0,5%	1,0%
fosfor	0,018%	
nikiel	0,08%	szkodliwe dla wydobycia miedzi w wypałkach
kobalt	0,05%	
antymon	0,14%	
mangan	ślady	
złoto, srebro	— opłacane jest według zawartości	
SiO_2	2,0%	10,0%
$CaCO_3$, $CaSO_4$, $MgCO_3$, $BaSO_4$	niżej 1,0%	7,0%

Tabela 1.

	P i r y t y k r a j o w e							Piryty zagraniczne		
	„Staszic“		„Ulisses“ Bukowno		Spitzer	Wełnowiec		Rio Tinto	Kjoli	Trepca
	kopalnia 20. X. 33.	P. W. P. 14. IX. 34.	kopalnia 15. II. 35.	P. W. P. 7. IV. 37.	N 104	gruby	drobny			
S	50.53	50,01	44,20	40,18	44,70	46,7	43,8	47,5—48,5	44	51,50
Fe	44,02	43,95	38,25	34,13	43,20	42,9	36,1	41,0—42,0	38—39	45,75
Cu	ślady	—	0,11	—	—	—	—	0,5—1,5	1,9—2,0	0,07
Pb	0,26	0,06	1,18	0,94	—	0,7	5,6	1.0—1,3	ślady	0,39
Zn	0,157	0,05	0,74	3,0	—	5,3	11,0	2,0—2,5	1,3—1,6	0,35
As	(Se) 0,136	—	0,08	0,02	—	—	—	0,25—0,4	0,01	0,4
Au	—	—	—	—	—	—	—	0,4—0,8	—	—
Ag	—	—	—	—	—	—	—	0,4—0,5	—	—
Bi	—	—	—	—	—	—	—	0,01—2,0	—	—
Mn	—	—	—	—	—	—	—	0,01—2,0	—	ślady
Sb	(Cd) 0,157	0,09	—	—	—	—	—	0,02—4,0	—	0,04
NiCo	—	—	—	—	—	—	—	0,02—4,0	—	ślady
SiO_2	1,98	0,44	—	—	—	—	—	2,5—3,0	7—8	0,68
Ca	—	—	—	—	—	—	—	0,3—0,6	—	0.1
Ba /SO_4/	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Mg	—	—	—	—	—	—	—	0,2—3,0	—	—
Ba /Ca/ /Mg/	(1,71,0,66)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Al_2O_3	1,38	—	0,75	—	—	—	—	0,1—2,0	—	0,25
P	—	—	—	—	—	—	—	0,01—2,0	—	—
Złoże	—	—	—	—	5.45	—	—	—	—	—

Wymienione zawartości metali towarzyszących mają wpływ na kształtowanie się cen pirytu, a również i wypałki zmieniają wartość w zależności od zawartości innych metali, np. huty żelazne niechętnie przyjmują wypałki z zawartością wyżej 0,5% cynku. Zasadniczo każda fabryka przeprowadza sobie kalkulację opłacalności, biorąc za podstawę siarkę użyteczną, to znaczy tę, która pójdzie do dalszego wyrobu w formie SO_2.

Wpływają na ilość siarki użytecznej: zawartość wapniowców, ołowiu, zatrzymujących siarkę w formie siarczanów, a ogólnie mówiąc suma siarki, którą tracimy w wypałkach.

W kalkulacji tej gra zatem rolę cena kilograma siarki użytecznej, do czego przyczynia się również bardzo koszt transportu oraz możliwość zbytu wypałków pirytowych, o ile nie zakupiono pirytu wyłącznie za kilogram siarki z warunkowym zwrotem wypałków.

Piryty zagraniczne kupowane są cif port, piryty krajowe franco wagon stacja kolejowa nadawcza. Piryty zagraniczne mają jeszcze tę niedogodność, że przychodzą w ładunkach okrętowych dużych po kilka tysięcy ton, zaś krajowe mogą być odbierane stopniowo w miarę potrzeby.

Mineralogicznie biorąc, minerał wydobywany ze złoża „Staszic“ nie jest pirytem, a w głównej swej masie markazytem. Według analizy prof. Weyberga zawiera on ponad 98,5% markazytu FeS_2, przy czym tylko 0,07% do 0,21% stanowi zanieczyszczenie krzemionką, resztę zaś stanowią produkty rozkładowe markazytu, jak siarczan żelaza, tlenek żelaza, względnie nawet wolny kwas siarkowy. Inne metale i arsen zawarte są w ilościach nieoznaczalnych.

Markazyt z kopalni „Staszic“ wydobywany jest ze soczewki kilku do kilkunastu metrów grubości, ok. 400 m długiej, zapadającej w głąb ziemi do

nieznanej bliżej głębokości. Wierzchnie warstwy złoża przedstawiają materiał ziemisty, sypki, dający się wydobyć kilofem i łopatą, a dopiero w głębi trafiają się warstwy bardziej zbite, jednak bardzo łatwo łupliwe i dające materiał o grubym ziarnie.

Piryt wydobywany na powierzchnię ziemi, poddawany jest rafowaniu i sprzedawany w 2-ch jakościach: jako tzw. piryt drobny i gruby. Piryt drobny może być użyty bezpośrednio na piece obrotowe, natomiast piryt gruby musi być pokruszony na ziarno, tak aby się nadawał do tychże pieców.

Jedną z wad tego pirytu jest to, że zawiera dużą stosunkowo ilość wody, zwłaszcza jeśli chodzi o piryt drobny. Zawartość tej wody dochodzi do 8%.

Wydobycie pirytu z kopalni „Staszic“:

w 1933 roku	ok. 30 000 t
1934 „	
1935 „	
1936 „	„ 33 757 t
1937 „	„ 13 549 t
Razem	~ 140 000 t

Zasób złoża określany jest na ok. milion ton.

Wydobyty z kopalni piryt przewożony jest kolejką wąskotorową do stacji kolejowej Zagnańsk, gdzie ładowany na wagony, rozsyłany jest po całej Polsce do fabryk kwasu siarkowego oraz do fabryk celulozy. Dla tych ostatnich piryt ten jest również bardzo korzystny, a to ze względu na potrzebę uzyskania wysokich koncentracji SO_2 w gazach, co przy pirycie tym jest stosunkowo łatwe do uzyskania z racji łatwej jego palności.

Niekorzystną właściwością pirytu „Staszic“ jest jego łatwe utlenianie pod wpływem dostępu powietrza i wilgoci. Minerał badany bezpośrednio po wydobyciu zawiera siarki siarczkowej do 52% — po nadejściu na miejsce zużycia procent ten może spaść nawet o 3%, a przy dalszym magazynowaniu spadek następuje stosunkowo dość szybko. Utlenianie tego pirytu jest tak znaczne, że według doświadczeń jednej z krajowych fabryk, spalającej piryt krajowy, już podczas suszenia na górnej płaszczyźnie pieca następuje dosyć znacznie utlenienie tak, że straty siarki z tego powodu wynoszą ponad 1%. Odnośne badania przeprowadzamy, obserwując porównawczo kilka gatunków pirytów norweskich oraz markazyt „Staszic“ — pył i gruby. Wyniki dotychczas otrzymane nie pozwalają jeszcze na ścisłe zdefiniowanie przebiegu utleniania. Straty z tego powodu mogą być dotkliwe i należy zwrócić uwagę na sposób magazynowania pirytu względnie ograniczenie swych zapasów.

Jeżeli chodzi o sam proces wypalania, to piryt ze złoża „Staszic“ nie przedstawia większych trudności, piece jednak nie mogą być nim przeciążane, gdyż w tych wypadkach, zwłaszcza na górnych półkach pieców obrotowych, następuje zlanie się całej masy i ramiona zamiast przegarniać piryt, pchają przed sobą zwały materiału, które wymagają częstego przegarniania ręcznego, aby piec mógł normalnie pracować. Przy niższych obciążeniach pieca jednak i utrzymywaniu stosunkowo nie bardzo wysokiej temperatury na górnych półkach tego rodzaju zatory dadzą się uniknąć i ruch pieców nie przedstawia większych trudności.

Próby dodawania wypałków pirytowych dla rozcieńczenia, o ile dodamy 5 czy 10% nie dają dobrych rezultatów. Przy większych procentach piece pracują z dużym obciążeniem i korzyści są bardzo wątpliwe, choćby dlatego, że szybkość przejścia pirytu przez piec jest wtedy dużo większa, a zatem i wypałki pozostawiają dużo do życzenia. Korzystniejszymi, jak nas informowano, okazały się dodatkowe otwory pozwalające na szybsze przesypywanie się materiału przez półki, a tym samym rozłożenie wysokiej temperatury na większą ilość górnych półek.

Korzystny podobno jest piryt ziarnisty, twardy z głębokich pokładów „Staszica“, jako trudniej zapalny i wolniej spalający się, a tym samym rozłożenie ognia w piecu na większą ilość półek zdaje się być łatwiejsze.

Piryt z kopalni „Staszic“ daje dużo stosunkowo ilości pyłu w gazach spalinowych, drobne bowiem cząsteczki przy przechodzeniu z półki na półkę porywane są przez gazy i unoszone. Ilość pyłu wzrosła w naszej fabryce o 25% w porównaniu z ilością pyłu otrzymywanego z pirytu Rio Tinto.

Nadmienić należy, że pył z pirytu Rio Tinto składał się w dużym procencie ze związków ołowiu i cynku — tlenku żelaza zawierał stosunkowo mało, natomiast z pirytu „Staszic“ jest prawie czystym tlenkiem żelaza, o stosunkowo dużej ilości siarki (6—8%).

Z jednej tony pirytu „Staszic“ otrzymywano średnio 60—62% wypałków oraz 1½ do 2% pyłu. Piryty zagraniczne dają wypałki przeważnie o wyższej zawartości (ca 4%) siarki i wobec mniejszej wilgoci w materiale wejściowym, ilość ich wzrasta na 65—68% wagi pirytu.

Wypałki pirytów zagranicznych zawierają prawie z reguły znaczne ilości miedzi, której zawartość, o ile nie pozwala na wydzielenie, czyni wypałki trudnymi do zbycia, gdyż huty do niedawna zupełnie wypałków miedzionośnych nie chciały przerabiać, a obecnie czynią to tylko wyjątkowo wtedy, kiedy chodzi o wyrób żeliwa specjalnego przeznaczonego na stal, w której miedź jest dopuszczalna.

Wypałki pirytowe z kopalni „Staszic“ zawierają bardzo niski procent siarki dającej się zwykle

utrzymać na wysokości poniżej 1%, ale zdarzają się również wypadki, gdy zawartość siarki spada nawet poniżej 1/2%.

Wypałki z pirytu „Staszic", jako nie zawierające zanieczyszczeń, o wysokiej procentowości żelaza powyżej 65% stanowią doskonały materiał dla hutnictwa żelaza. W kraju niestety jak dotychczas nie są zbyt chętnie nabywane przez huty ze względu na stan prawie zupełnego rozpylenia, a zatem nie mogą być zużyte przez zakłady w pełnej wartości, o ile przedtem nie zostaną bądź to zbrykietowane, bądź też zaglomerowane, gdyż użyte wprost na wielki piec, wywołują duże trudności techniczne w prowadzeniu pieca z powodu ich wydmuchiwania.

O ile chodzi o konstrukcję pieców pirytowych, to w ostatnich latach zasadniczych zmian poza drobnymi udoskonaleniami nie zanotowaliśmy. Utrzymują się piece z wałami i ramionami chłodzonymi powietrzem typu Herreshoffa w licznych odmianach i systemach jak: Lurgi — Erz-Röst Ges, Humbold itp. Ich konstrukcja jest znana i napomknę tylko o ostatnich nowościach, a mianowicie: zastosowano dodatkowe otwory przesypowe dla szybszego spalania i lepszego rozłożenia temperatury.

Piece tego typu budowane są w Polsce od kilku lat i pracują w sposób zadowalniający. Zarówno konstrukcja żelazna, jak również i wykładziny ognioodporne mogą być całkowicie wykonane w zakładach krajowych tak, że całkowicie jesteśmy uniezależnieni od zagranicy.

Za granicą spotkaliśmy się z piecami systemu Bracq — Laurent'a. Są to piece tylko o jednym (względnie 2-ch) ramieniu, które porusza się po półce o płaszczyźnie śrubowej. W piecach tego systemu unikamy przesypywania pirytu z półki na półkę, gazy unoszą skutkiem tego mniej pyłu, a w następstwie zawierają mniej SO_3, co jest szczególnie ważne dla fabryk celulozy. Koncentracja SO_2 może być oczywista bardzo wysoka. Piece te jednak pomimo tych bezsprzecznych zalet mają swe duże wady, a mianowicie dość skomplikowany mechanizm, poruszany motorami prądu stałego, pracujący w bardzo ciężkich warunkach łącznie z motorami i wymaga oddzielnego transformowania, gdyż motory prądu zmiennego nie mogą być użyte wobec zastosowania różnych szybkości poruszania się ramion.

Również piece rurowe obrotowe (jak cementowe) nie są u nas stosowane i opłacają się jedynie przy wielkich zakładach. Piece tego typu mogą pracować równie korzystnie jak piece półkowe, istnieją jednak poglądy, że piece te mają gazy z większą ilością pyłu oraz wypałki o wyższym procencie siarki, aniżeli piece półkowe.

Piece spalające piryt na wzór palenisk pyłem węglowym, istnieją w kilku wykonaniach, jednak nie zdobyły sobie jeszcze pełnego uznania i noszą charakter pieców eksperymentalnych. Według ostatnich wiadomości piece tego typu pracują w Zakładach Dynamit-Nobel w Bratysławie zadowalniająco.

Na tym zakończyłbym sprawę wytwarzania SO_2 z pirytu, chodziłoby mi jeszcze o dorzucenie paru szczegółów dalszej przeróbki na kwas siarkowy.

Powszechnie stosowany do lat przedwojennych system komorowy jest dostatecznie znany i pomimo tego, że w ostatnich dziesiątkach lat doznał znacznych ulepszeń, nie wytrzymuje konkurencji z systemem kontaktowym i nie będę też nad nim dłużej się rozwodził.

Dla systemów kontaktowych dalszym etapem jest oczyszczanie SO_2, aby proces katalizy mógł się odbywać bez częstego zatruwania masy oraz absorpcja wytworzonego SO_3.

Oczyszczanie SO_2 możemy rozdzielić na 2 etapy — oczyszczanie gazów gorących, chłodzenie i mycie gazów na zimno.

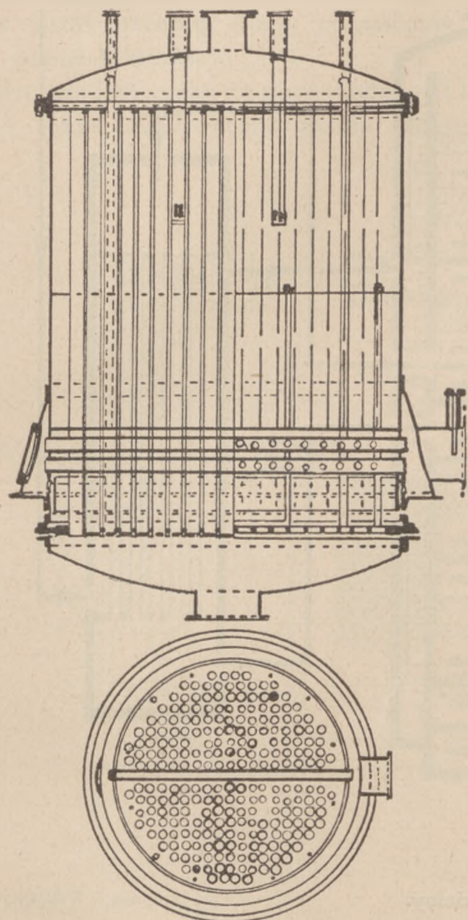
Dawniej używane komory pyłowe obecnie wyparte są zupełnie przez oczyszczanie elektryczne systemem Cotrell'a względnie pokrewnych. Oczyszczanie to daje rezultaty dobre, wymaga jednak starannej obsługi i opieki.

Pozbawione prawie zupełnie pyłu gazy prowadzone są dalej do wież dla ochłodzenia i mycia. System tych wież i sposób mycia różni się znacznie w rozmaitych fabrykach i jest zależny od czystości surowca. Dalsze oczyszczanie polega na usunięciu mgły pary wodnej oraz arsenu, który w postaci igiełek kwasu arsenowego skutkiem obniżenia temperatury unosi się razem z drobnymi kropelkami cieczy, usunięcie to następuje albo na filtrach koksowych albo elektrycznych, zbliżonych do poprzednich.

Oczyszczone w ten sposób gazy ciągnione są przez dmuchawy i przepychane przez aparat kontaktowy.

Spośród licznych metod i mas do katalizy utrzymała się zwycięsko masa wanadowa i obecnie prawie zupełnie wyparła inne używane do niedawna masy, oparte czy to na platynie, czy innych katalizatorach, nie mówiąc już o używanych poprzednio tlenkach żelaza. W ostatnich latach rozwinęła się budowa aparatów kontaktowych, dostosowanych do własności masy wanadowej celem uzyskania maksymalnego współczynnika wymiany SO_2 na SO_3, który obecnie już przekracza w dobrze prowadzonych aparatach 98,5% i to w produkcji ciągłej i masowej (obliczany jest wynik średni z kilkodniowej produkcji).

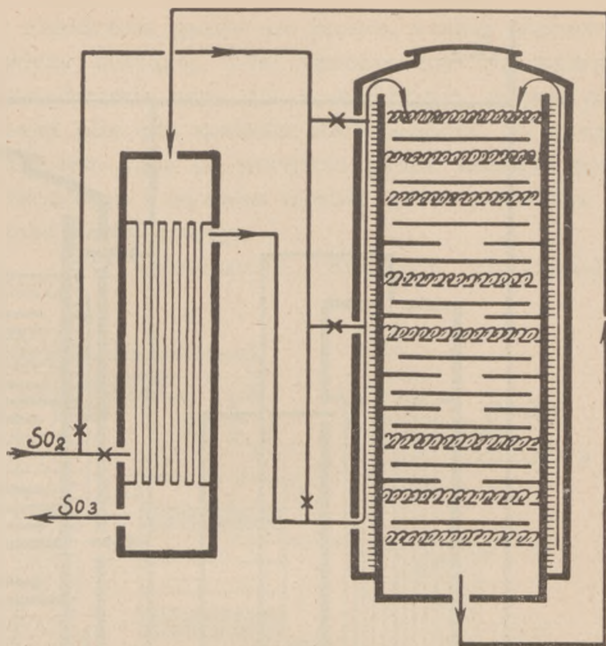
Spośród licznych konstrukcji aparatów kontaktowych wyróżniają się 2 grupy aparatów, a mianowicie: aparaty rurowe i półkowe.



Rys. 1.
Aparat rurowy.

Aparaty rurowe (rys. 1.) zbudowane są zasadniczo na podstawie wymienników ciepła. W rurkach załadowuje się masę kontaktową. Aparaty te odznaczają się stosunkowo dużą elastycznością regulacji temperatury, gdyż zimne gazy opływają rurki z masą, szybko odprowadzając nadmiar ciepła. Natomiast w razie złego działania masy w jednej z rurek — np. skutkiem chwilowego oziębienia itp. — przez rurkę przedostaje się nieprzereagowany SO_2 i już nie spotyka się z katalizatorem. Aparaty te wymagają zatem bardzo starannego napełnienia, aby podobne wypadki możliwie wykluczyć.

Aparaty półkowe (rys.2) są stosunkowo bardzo wolno czułe na zmianę warunków, a to skutkiem bardzo dużej pojemności cieplnej masy, zato napełnienie ich jest bardzo proste — masa stawia daleko mniejsze opory przy przejściu gazów, gdyż jest bardziej grubo-ziarnista, a przedstawiony aparat jest bardzo elastyczny pod względem wydajności. Trudności stanowi tutaj odprowadzenie ciepła. Do tego celu służą żeberka, zwiększające



Rys. 2.
Aparat półkowy.

powierzchnię aparatu i odpowiednie przegrody w aparatach.

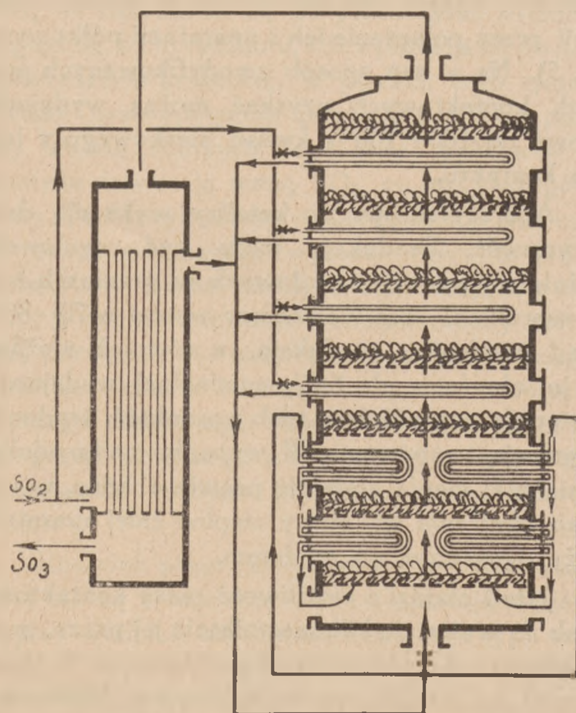
W miarę rozwoju techniki w tej dziedzinie zwiększała się wydajność aparatów i z tego powodu konstrukcje te nie wystarczały, a w szczególności chłodzenie zawodziło. Spowodowało to skonstruowanie aparatu dwudzielnego (rys. 3) z oddzielnym chłodzeniem gazów po pierwszej części katalizy — a w końcu konstrukcję według Favser'a (rys. 4) z rurami chłodzącymi, wprowadzonymi po każdej półce z katalizatorem, w których gazy zagrzewały się do reakcji. Aparaty rurowe zaś uległy dalszej modyfikacji przez połączenie ich z aparatami półkowymi. (rys. 5). Na w ten sposób zmodyfikowanych aparatach kontaktowych uzyskać można wydajność dobową do 100 t 100% kwasu siarkowego z jednego kontaktu.

Aparaty służące do katalizy wykazują dużą elastyczność. Produkcja może być regulowaną zależnie od potrzeb chwilowych w granicach bardzo szerokich; obserwowaliśmy wzrost o 70—80% ponad nominalną produkcję, a również możliwe jest jej obniżenie do 60% nominalnej wydajności. Występują oczywiście w tych warunkach trudności z regulacją temperatur. W wypadku nadprodukcji wymienniki ciepła stają się prawie zbędne, w wypadku obniżenia jej, straty cieplne całej aparatury należy ograniczyć do minimum.

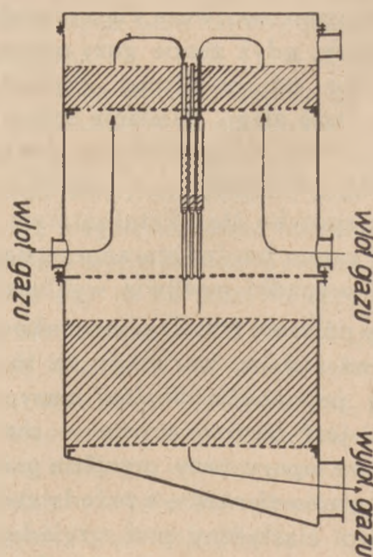
Jeżeli chodzi o wrażliwość masy kontaktowej to jak to wykazała kilkunastoletnia jej praca, masa wanadowa, okazała się bardzo odporna. W szczególności nie działają na nią te trucizny, które masę platynową czynią zupełnie nieużyteczną, a więc przede wszystkim arsen. Natomiast dość wrażliwą

Rys. 3.
Aparat półkowy — dwudzielny.

okazała się na mechaniczne zanieczyszczenia, tym bardziej, że zwłaszcza pierwsze półki wobec dużego zmniejszenia szybkości przepływu gazów działają jak filtry, w których warstwy aktywne mogą ulec mechanicznemu osłonięciu pyłem, a tym samym wyłączone z pracy.



Rys. 4.
Aparat Favser'a z rurami chłodzącymi.



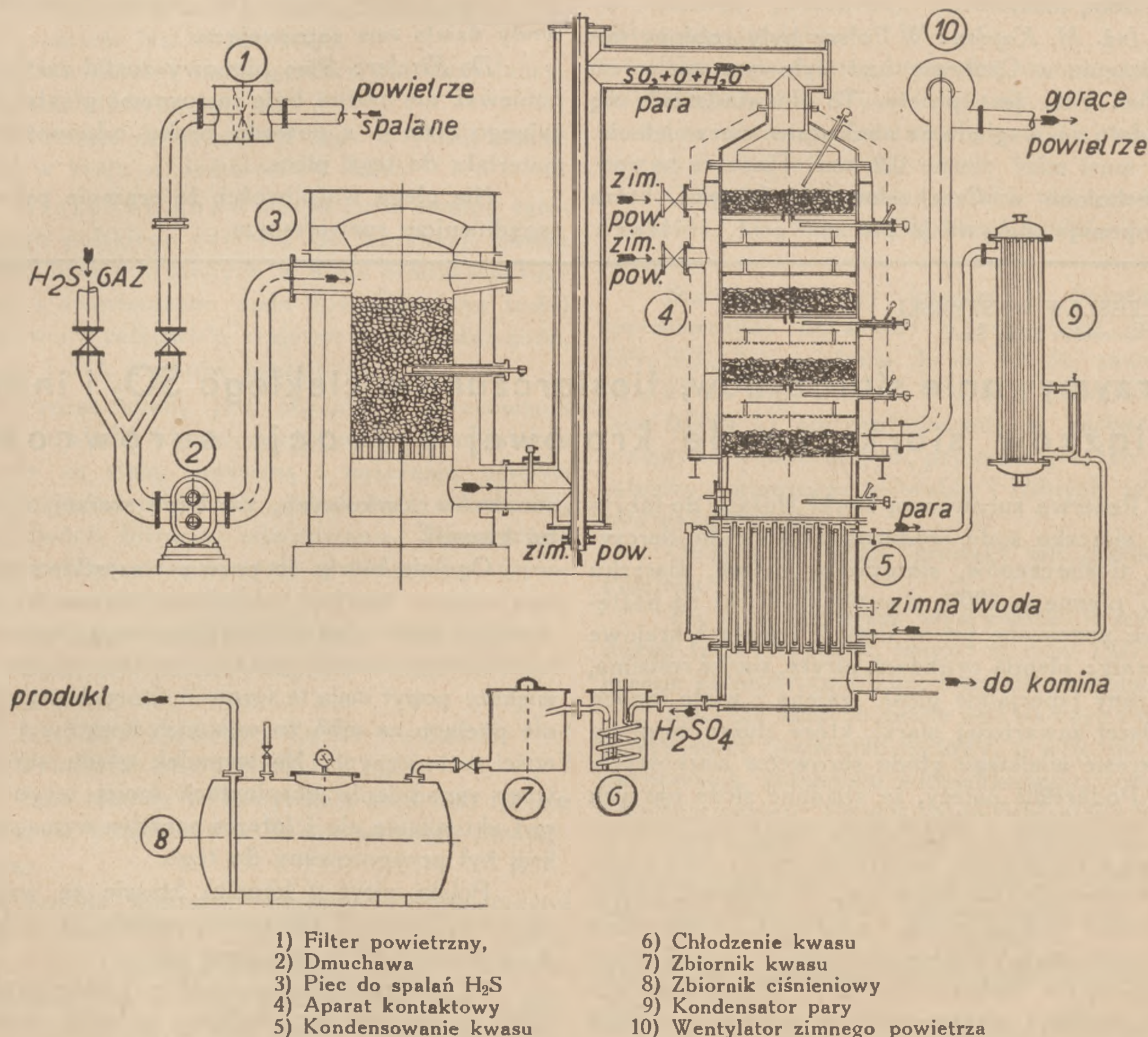
Rys. 5.
Aparat rurowo-półkowy.

Pył może powstać głównie z siarczanu żelaza, który się tworzy w rurach już po przejściu przez wieżę osuszającą, o ile ta niezbyt dobrze oddziela od gazu kwas użyty do suszenia. W tym celu niektóre firmy stosują filtry ceramiczne bezpośrednio przed kontaktem.

Nieczuła jest masa na parę wodną, CO_2, tlenki azotu, a także i CO, który działa jedynie przedłużająco. Kontakt wanadowy CO nie spala całkowicie, ale za to CO reaguje w wytworzonym SO_3, redukując go na SO_2, który musi ulec powtórnej katalizie.

Te korzystne własności mas wanadowych umożliwiły rozpoczęcie prac zmierzających do znacznego uproszczenia aparatury, polegającego na tym, że usunięta została całkowita aparatura mycia i chłodzenia gazów na mokro, a także pozbawiona wieży suszącej. Taki uproszczony typ aparatury przedstawia nam rys. 6, w którym miejsce pirytu zajął piec dla spalania siarkowodoru. W urządzeniu tym gazy po przejściu przez kontakt zostają skroplone i wycieka wprost gotowy kwas z aparatu kontaktowego.

Na zakończenie chciałbym podkreślić, że dzięki odkryciu złoża „Staszic“ Państwo nasze uniezależniło się całkowicie od importu pirytów zagranicznych, co w każdym wypadku jest dla gospodarstwa ogólnokrajowego bardzo korzystnym. Należy mieć nadzieję, że obecnie przeprowadzane badania geologiczne pozwolą na dalszą rozbudowę kopalni i zapewnią dostawę tego cennego surowca na dłuższy okres czasu.



1) Filter powietrzny,
2) Dmuchawa
3) Piec do spalań H_2S
4) Aparat kontaktowy
5) Kondensowanie kwasu
6) Chłodzenie kwasu
7) Zbiornik kwasu
8) Zbiornik ciśnieniowy
9) Kondensator pary
10) Wentylator zimnego powietrza

Rys. 6.
Kwas siarkowy otrzymywany z siarkowodoru.

DYSKUSJA

Inż. Cz. Wyszyński zapytuje ile kg kwasu siarkowego daje produkowana obecnie masa wanadowa na jedną tonę, w literaturze brak świeżych danych.

Dyr. J. Walczyński wyjaśnia, że można przyjąć wydajność 4,5 t kwasu siarkowego na jedną tonę masy.

Inż. M. Kapłan: W Polsce były robione doświadczenia w Czułowie nad pyłowym spaleniem pirytów. Piec jest prosty. To doświadczenie się nie udało ze względu na niedostateczne zmielenie. Piryt musi mieć ziarno 0,2 mm. Piece te są rozpwszechnione w Czechosłowacji; fabryka, która je proponuje, nazywa je piecami prof. Hillera. Proces kalkuluje się pod warunkiem wyzyskania ciepła spalania do kotłów parowych i uzyskaną stąd energię używa się na mielenie.

Inż. Cz. Wyszyński: Jaki procent wilgotności jest dopuszczalny przy obecnie produkowanych masach wanadowych.

Dyr J. Walczyński: Dopiero powyżej 0,015% wody działa ona zatruwająco.

Dr Fiszler: Piec pionowy został zarzucony, ponieważ nie można było zastosować pirytu flotacyjnego oraz — z powodu braku odpowiedniego materiału do tego pieca.

Nie ulega wątpliwości, że prażenie pyłu jest zagadnieniem rozwiązanym.

Inż. CZESŁAW WYSZYŃSKI
Radzionków, Górny Śląsk

Otrzymywanie siarczynów, tiosiarczanów, ciekłego SO_2 i innych związków siarki na tle krajowej sytuacji surowcowej

Rezerwę surowcową siarki służącą do fabrykacji siarczku sodu, wodorosiarczku sodu, siarczynów, tiosiarczanów, siarczanów metali, siarczku baru, płynnego 100% dwutlenku siarki są następujące poruszone już w innych tematach krajowe minerały: blenda cynkowa, piryty, siarka rodzima, siarczany (specjalnie gips), galena i wiele innych o niższej zawartości siarki, które służyć mogłyby w okresie wielkiego głodu surowców siarkowych.

Podkreślić należy, że zbadane złoża naszych rud cynkowych i ołowianych służących jako surowiec do produkcji związków siarki stopniowo się wyczerpują. Zachodzi więc konieczność podjęcia badań geologicznych, a odkryte tereny mogą stanowić cenną rezerwę siarki na przyszłość. Również podjęcie badań w kierunku odnalezienia nowych terenów pirytowych jest dla naszego życia gospodarczego koniecznie potrzebne, a jak wykazały w szczupłym rozmiarze podjęte badania z inicjatywy prywatnej, możliwości istnieją. Ciekawym pod tym względem jest okręg Śląski: powiat Tarnowskie Góry i okolice.

Przemysł cynkowy, często związany z ruchem związków siarki, posiada prócz terenów niezbadanych możliwości eksploatacji i przeróbki rud cynkowych niskoprocentowych (np. galmanów) oraz przeróbki dużych zapasów ze starych zwałów i hałd, dziedzina związków siarki ma zaś możliwości rozwoju w oparciu o inny surowiec, przede wszystkim o piryt.

Ponieważ tematem innych referatów było omówienie szczegółowe zbadanych krajowych złóż surowców siarkowych, nie będę szerzej omawiał tej kwestii.

Ogólnie biorąc to prawie wszystkie surowce zawierające niezbyt niską procentowość siarki możnaby było użyć do fabrykacji związków siarki, naturalnie w okresie pokoju i wolnej konkurencji większy popyt mają te surowce, których przeróbka nie pociąga za sobą za wysokich kosztów i trudności technicznych. Na wypadek głodu surowcowego zagadnienie eksploatacji mniej wygodnych rud aktualizuje się i interes państwa wymaga, aby kraj był przygotowany do tego.

Polski piryt z kopalni Staszic ze względu na swoją czystość chemiczną nadaje się wybitnie do produkcji tych związków siarki.

W kolejności poruszać będę te związki siarki, które są obecnie produkowane w kraju w niedostatecznej ilości i są importowane, czy to z powodu nie podjęcia produkcji tych artykułów przez przemysł krajowy, czy też z powodu umów wymiany międzynarodowej produktów przemysłowych oraz te, które zostały wymienione w wyznaczonym mi temacie.

Siarczek sodu (Na_2S) zużywa się w dość dużych ilościach na potrzeby przemysłu barwników siarkowych, dla garbarstwa, farbiarstwa i fotografii. Na_2S otrzymuje się przez stapianie siarczanu sodu z węglem w piecach płomiennych, podobnych do starych pieców do wytwarzania sody.

Z surowców potrzebnych do fabrykacji siarczku sodu mamy siarczan sodu produkowany

aż w nadmiarze, węgiel równie posiadamy w dostatecznej ilości.

Nadmiar kwasu siarkowego na rynku śląskim i duże złoża krajowe soli kuchennej mogą służyć do wyrobu jeszcze większych ilości siarczanu sodu przy fabrykacji kwasu solnego.

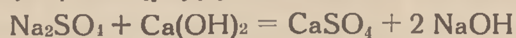
Wodorosiarczek sodu (NaHS) otrzymuje się jako ciecz, zawierającą 30% NaHS o 30—31° Bé koncentracji, przez przepuszczanie H_2S przez roztwór NaOH lub Na_2S.

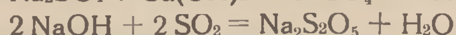
Zastosowanie ma w garbarstwie, przy fabrykacji mas plastycznych itd.

Surowce do produkcji tego artykułu posiadamy w kraju w dostatecznej ilości.

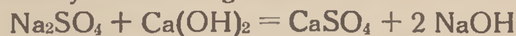
Siarczan sodu służyć może według zgłoszonego polskiego patentu, do fabrykacji dwóch bardzo nam potrzebnych w kraju produktów siarczynu i dwusiarczynu sodu (pyrosiarczynu sodu) z surowców całkowicie krajowych: siarczanu sodu, wapna i SO_2 z gazów prażalnych.

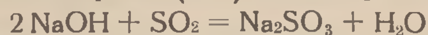
Proces znany jest obecnie z opracowania tylko na skalę laboratoryjną; polega na mieszaniu płynów ze stałą zawiesiną i nasyceniu płynów SO_2 z gazów prażalnych, zawierających ok. 6% SO_2, dwóch filtracji i odwirowania. Teoretycznie byłby proces otrzymywania dwusiarczynu (pyrosiarczynu) następujący:


$$Na_2SO_4 + Ca(OH)_2 = CaSO_4 + 2\,NaOH$$


$$2\,NaOH + 2\,SO_2 = Na_2S_2O_5 + H_2O$$

lub siarczynu sodowego:


$$Na_2SO_4 + Ca(OH)_2 = CaSO_4 + 2\,NaOH$$

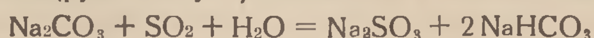

$$2\,NaOH + SO_2 = Na_2SO_3 + H_2O$$

Inne metody otrzymywania tych soli, ogólnie znane, są stosowane w Polsce na skalę przemysłową:

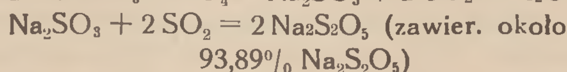
metoda produkcji siarczynu i dwusiarczynu sodu z sody i SO_2 z gazów prażalnych oparta jest również na surowcach krajowych, gdyż sodę otrzymuje się metodą amoniakalną (NaCl, NH_3 i CO_2), a SO_2 w postaci gazów prażalnych otrzymać również można z surowców krajowych, jak poruszono na wstępie.

Wadą tej bezpośredniej metody jest bardzo drogi surowiec, a mianowicie soda, dlatego produkcja oparta na surowcu tańszym jakim jest siarczan sodu i wapno, może mieć większą przyszłość.

Przebieg procesu otrzymywania dwusiarczanu sodu (pyrosiarczynu):

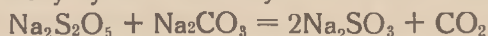

$$Na_2CO_3 + SO_2 + H_2O = Na_2SO_3 + 2\,NaHCO_3$$


$$2\,NaHCO_3 + SO_4 = Na_2SO_3 + 2\,CO_2 + H_2O$$


$$Na_2SO_3 + 2\,SO_2 = 2\,Na_2S_2O_5$$ (zawier. około 93,89% $Na_2S_2O_5$)

Proces polega na nasyceniu roztworu sody za pomocą SO_2 z gazów prażalnych, przy jednoczesnym zmieszaniu go, następnie odwirowaniu i suszeniu oraz mieleniu gotowego produktu.

Otrzymywanie siarczynu sodu:


$$Na_2S_2O_5 + Na_2CO_3 = 2Na_2SO_3 + CO_2$$

Proces polega na przygotowaniu roztworu dwusiarczynu sodu oraz reakcji tego roztworu z roztworem sody w temp. 90° przy jednoczesnym mieszaniu go, następnie odwirowaniu, suszeniu w suszarce próżniowej, zmieleniu i przesianiu gotowego produktu.

Siarczyn sodowy bezwodny o zawartości 46 do 48% SO_2 lub krystaliczny ok. 24% SO_2 ma zastosowanie w garbarstwie, przemyśle włókienniczym i fotograficznym.

Obecnie w Polsce produkt ten produkują Pabjanice, Polchem i Śląskie Kopalnie i Cynkownie.

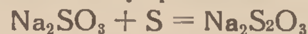
Siarczyn sodowy kwaśny — dwusiarczyn (pyrosiarczyn) bezwodny o zawartości 62 do 63% SO_2, lub w płynie 36 do 40° Bé, zawartość SO_2 24 do 25% i 38 do 40% SO_2 (zawartość żelaza 0,0001%) ma zastosowanie w garbarstwie, przemyśle włókienniczym, papierniczym, fabrykacji celulozy, sztucznego jedwabiu i różnych produktów chemicznych.

Obecnie w Polsce produkt ten produkują: Polchem i S. K. C.

Po podjęciu przez wymienione firmy produkcji tych artykułów, import w roku 1937 spadł prawie czterokrotnie w porównaniu z rokiem 1934.

Do tych samych celów co i siarczyn sodowy, służyć może tiosiarczan sodowy, a więc do celów garbarskich, przemysłu włókienniczego, fotografii i bielenia papieru. Produkują go Pabjanice i S. K. C.

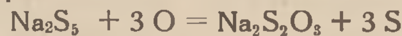
Sole kwasu tiosiarkowego, tiosiarczany, otrzymuje się najczęściej przez gotowanie roztworów siarczynowych z siarką sproszkowaną:


$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3$$

lub też przez stapianie wodorotlenków potasowców z siarką:


$$6\,NaOH + 4\,S = 3\,H_2O + Na_2S_2O_3 + 2\,Na_2S$$

bądź też przez utlenienie wielosiarczków:


$$Na_2S_5 + 3\,O = Na_2S_2O_3 + 3\,S$$

Z surowców potrzebnych do fabrykacji tiosiarczanu posiada Polska w małej ilości siarkę rodzimą, a na skalę przemysłową produkcja siarki z innych surowców, jak już poruszono, nie została dotąd szerzej podjęta.

Siarczek baru służy prawie wyłącznie dla celów dalszej przeróbki na inne związki (blanc fixe, litoponu, $BaCO_3$, siarki itd), w garbarstwie, w cukrownictwie i do celów laboratoryjnych.

Jako surowiec służy baryt ($BaSO_4$), którego złoża występują również w Polsce w różnych punktach Gór Świętokrzyskich, przeważnie w postaci żył razem z rudami ołowiu. Np. złoża jedy-

nej będącej w ruchu kopalni barytu w okolicach Kielc w Strawczynku zawierają ok. 96% $BaSO_4$.

Otrzymuje się go przez redukcję barytu węglem drobno zmielonym i zmieszanym w temp. 600—800° według reakcji $BaSO_4 + 2\,C = BaS + 2\,CO_2$ w piecach obrotowych, a następnie podlega on dalszej przeróbce.

Poza tym istnieje cały szereg patentów otrzymywania siarczku baru: w piecach retortowych, komorowych i elektrycznych. Ze względu na dany nam krótki czas do poruszenia tematu omawiać wszystkich nie mogę.

Siarczan baru służy do wyrobu papieru, tapet, farb drukarskich, farb malarskich, do celów farmaceutycznych i roentgenologicznych badań.

Otrzymuje się go bezpośrednio z minerału barytu po segregacji i przeróbce oczyszczającej lub na drodze syntetycznej, co było tematem innego referatu.

Produkcja siarczanu baru strąconego jest dla rynku krajowego niewystarczającą, a zapasy krajowych minerałów barytowych winny pozwolić na zwiększenie produkcji tych artykułów w kraju.

Siarczan magnezowy technicznie czysty o zawartości 90—100% ma zastosowanie w przemyśle garbarskim, włókienniczym, w lecznictwie, do celów laboratoryjnych i produkcji związków magnezu.

Istnieje stara metoda otrzymywania siarczanu z magnezytu i kwasu siarkowego, oprócz tego surowiec „langbeinit" przerobiony na tzw. „kalimag", połączenie siarczanu magnezu i potasu, używany do nawożenia, może służyć jako półprodukt do fabrykacji siarczanu potasowego i magnezowego.

Surowiec langbeinitowy wydobywany jest w Stebniku i znajduje się na ziemiach polskich w dużych ilościach.

Krajowe złoża kizerytu ($MgSO_4$—$2\,H_2O$) nie występują oddzielnie w większych pokładach, lecz znajdują się z innymi minerałami zawierającymi siarczan magnezowy jak langbeinit, kainit i inne, bądź z minerałami nie zawierającymi magnezu. Wydzielanie w tych warunkach czystego siarczanu magnezu może być tylko połączone z produkcją jednoczesną siarczanu potasu.

Państwowa Fabryka Związków Azotowych w Chorzowie produkowała już saletrę potasową przez działanie azotanu wapnia na surowiec langbeinitowy i otrzymała produkt uboczny czysty siarczan magnezu.

Związki magnezowe mogłyby być również otrzymywane z dolomitów (podwójne węglany magnezu i wapnia), znajdujących się w Polsce w wielkich ilościach.

Tanio otrzymywany węglan magnezu mógłby być podstawą otrzymywania siarczanu i innych związków magnezu.

Dwutlenek siarki stuprocentowy znany jest w fazie ciekłej i gazowej.

W fazie ciekłej służy do rafinowania nafty, jako czynnik chłodzący do maszyn chłodniczych, do ługowania tłuszczu, w przemyśle papierniczym, celulozowym, spożywczo-przetwórczym i w lecznictwie.

W fazie gazowej w cukrownictwie, do dezynfekcji, dla konserwowania środków spożywczych, jako środek leczniczy w weterynarii, do fabrykacji wielu związków chemicznych.

Fabrykacja płynnego dwutlenku siarki polega na oczyszczaniu gazów prażalnych, zawierających ok. 7% SO_2, absorpcji SO_2 z gazów czynnikiem absorpcyjnym i następnie rozłożenie na SO_2 i czynnik absorpcyjny, oczyszczenie SO_2 i otrzymanie po skropleniu 100% płynnego SO_2.

Jedynym producentem tego artykułu w Polsce jest Tow. S. K. C. na Górnym Śląsku. Ciekawą motodą otrzymywania dwutlenku siarki, w Polsce niestosowaną, jest użycie czynnika absorpcyjnego w postaci ksylidyny $(CH_3)_2\,C_6H_3NH_2$ w pozycji: (1, 3, 4) (1, 4, 2), aminy aromatycznej, absorbującej z gazów, w których zawartość SO_2 waha się nawet od 0,5 do 8% SO_2, średnio zawierając ok. 4% SO_2. Czynnik ten powinien nadawać się do absorpcji SO_2 z gazów prażalnych, otrzymywanych z rozkładu gipsu, wielkiego rezerwuaru siarki w kraju; zawartość SO_2 w gazach prażalnych z rozkładu tego surowca jak stwierdził Chemiczny Instytut Badawczy w Warszawie i Zakład Technologii Nieorganicznej Politechniki Warszawskiej, wystarczy nawet do produkcji kwasu siarkowego, a więc również dla wszystkich związków siarki.

Zdolność absorpcyjna ksylidyny jest duża, dochodząca do 450 kg SO_2 przy zawartości SO_2 w gazach ok. 8% jak np. przy prażeniu wysokoprocentowych pirytów. Przy prażeniu blendy cynkowej % SO_2 w gazach prażalnych tylko nieco spada, natomiast przy prażeniu gipsu spadek ten jest wyraźny.

Przy absorpcji jednak tak dużej ilości SO_2 tworzący się siarczyn lub dwusiarczyn ksylidyny może łatwo wykrystalizować, sprawiając trudności w procesie. Używa się dlatego mieszaniny ksylidyny z wodą 1 : 1, która i tak ma olbrzymią zdolność absorpcyjną, bo ok. 220 kg SO_2 m^3 roztworu przy 8% SO_2.

Metoda ta jest dogodną, gdyż nawet przy zawartości SO_2 w gazach (ok. 2%), zdolność absorpcyjna tego czynnika jest wysoka, gdyż wynosi ok. 130 kg m^3 roztworu.

Istniejący próbny zakład w Niemczech dał dobre wyniki z tym środkiem absorpcyjnym.

Stosuje się również jako środek absorpcyjny zasadowy siarczan glinu. Metoda ksylidynowa jest jednak dla naszych surowców siarkowych dogodniejsza a następnie prostsza i tańsza w ruchu.

Najczęściej dotąd stosowanym środkiem absorpcyjnym SO_2 z gazów prażalnych jest zwykła woda, — ze zdolnością absorpcyjną ok. 20 kg m^3; środek ten używany w Polsce nie jest dogodny, gdyż wymaga wielkiej ilości kalorii cieplnych dla odkwaszenia. Przy dobrej gospodarce cieplnej tej instalacji, przy wyższym stężeniu SO_2 w gazach prażalnych, jak np. przy prażeniu pirytów, można te niedogodności usunąć, stwarzając niezłe warunki techniczne dla tego procesu.

W procesie więc tym odgrywa dużą rolę ilość SO_2 w gazach prażalnych. Przy prażeniu krajowych surowców bogatych w siarkę uzyskuje się lepsze warunki techniczne i dlatego np. piryty bogate w siarkę są dogodniejszym surowcem w tym procesie od blendy cynkowej.

Przy niskich zawartościach SO_2 w gazie (np. przy prażeniu gipsu), proces ten jest niedogodny i bardzo kosztowny. Przy użyciu tych surowców krajowych, jedynym rozwiązaniem uzyskania największej zdolności absorpcyjnej, koniecznej dla możliwych warunków technicznych byłoby przeprowadzenie absorpcji wodą pod ciśnieniem. Metoda ta musiałaby pociągnąć za sobą dość kosztowną przeróbkę aparatury.

100% dwutlenek siarki w niewielkiej coprawda ilości eksportuje się.

Przejście z SO_2 100% do siarki jest mniej dogodne, jak bezpośrednie z pirytu do siarki i dlatego wykorzystanie tego produktu do fabrykacji siarki nie jest jeszcze przesądzone.

Chlorek siarki: (siarczek chloru) służący do wulkanizowania kauczuku, wyrobu gutaperki, jako rozpuszczalnik siarki, do wyrobu kitów, chlorowania niektórych związków organicznych, otrzymuje się w dwóch gatunkach o zawartości 97 do 98% S_2Cl_2.

Chlorek siarki wytwarzany jest w Polsce przez Skarżysko.

W zakresie przemysłowym dwuchlorek siarki wytwarza się najczęściej w kotle żelaznym, gdzie przez stopioną siarkę przepuszcza się chlor suchy w temp. 125 do 130°, a następnie oczyszcza go się.

Do fabrykacji chlorku siarki brak nam w dostatecznej ilości produkcji krajowej siarki, którą obecnie importujemy w ilości ok. 5 000 t rocznie, produkcja zaś chloru jest dla naszego obecnego rynku wystarczającą.

Krótki czas przeznaczony w programie na poruszenie tematu nie pozwala wyczerpać innych ciekawych związków siarki jak również wszystkich ciekawych dla naszych surowców metod i patentów bardzo licznych w dziedzinie związków siarki.

Na zakończenie należy podkreślić, że w dziedzinie surowców siarki kraj nie jest ubogi, a tylko podjęcie szerszych badań geologicznych jest koniecznością. Zainteresowanie zagadnieniem surowcowym tak wielkie u naszego sąsiada zachodniego, wzrasta i w Polsce coraz bardziej. Inicjatywa prywatna daje już obecnie duże rezultaty, niestety często nie znajduje należytego zrozumienia i poparcia.

Inż. JAN GÓRNIAK
Warszawa

Przeróbka siarczanu baru

Podstawowym surowcem dla związków baru jest naturalny siarczan, szpat ciężki. Przy fabrykacji niektórych związków otrzymuje się ubocznie drogą przez siarkowodór — siarkę. Eksploatacja drugiego minerału barowego — witerytu — naturalnego węglanu wynosi setną część światowego wydobycia szpatu ciężkiego[1]). Inne mniej spotykane są bez technologicznego zastosowania.

Szpat ciężki do niedawna wyłącznie importowany, głównie z Niemiec, jest od roku z górą eksploatowany w województwie kieleckim, pod wsią Strawczynkiem, gdzie złoża oceniono na 50 000 t[2]). Prawdopodobnie są one bogatsze, zbadano bowiem dotychczas tylko część obszaru barytonośnego. Szpat ciężki zalega tam w gniazdach i żyłach w iłach gliniastych, w sąsiedztwie kamienia wapiennego, w skupieniach od kilku kilogramowych do kilku wagonowych. Dobywa się go szybikami z głębokości 8—12 m.

Szpat krajowy zawiera do 96% $BaSO_4$, resztę stanowią: SiO_2 Al_2O_3, Fe_2O_3, $CaCO_3$, $CaSO_4$, ślady Cu, Mn, i Pb. Zabarwiony jest na czerwono tlenkiem żelaza i ciałami bitumicznymi, podczas gdy szpat w krajach zachodnich występuje często i w dużych, białych kryształach.

Wydobyty minerał sortuje się według barwy, przemywa od części ziemnych, sorty białe suszy, przebiera ponownie i rozdrabnia w łamaczach, młynach i gniotownikach a w końcu przesiewa,

1) Chem. Ind. 1929, 31, 898.
2) Państw. Inst. Geolog.

przy czym uzyskuje się tzw. „szpat mielony" — do wypełniania. Szpat zabarwiony — „redukcyjny" — przeznacza się do przeróbki chemicznej, część zostaje zmielona i wybielona. Sposoby oczyszczania polegają na gotowaniu zmielonego szpatu ciężkiego z roztworem kwasu solnego, siarkowego [1]), azotowego [2]), fluorowodorowego [3]), przy równoczesnej oksydacji przez mieszanie powietrzem lub wprowadzenie chloru [4]). Inne patenty mówią o stosowaniu środków redukcyjnych [5]).

Głównym odbiorcą, zużywającym ok. 60% światowego wydobycia szpatu ciężkiego jest przemysł litoponu. 25% w przybliżeniu zostaje zużyte bez przeróbki chemicznej przez przemysł farb, papieru, gumy i in. Reszta jest przerabiana na związki baru [6]).

Zasadniczą metodą przeprowadzenia siarczanu baru w związek rozpuszczalny jest redukcja do siarczku. Prowadzi się ją: węglem, ciałami bogatymi w węgiel, lub gazami redukcyjnymi.

Redukcja węglem przebiega według równań:



$$BaSO_4 + 2\,C = BaS + 2\,CO_2$$



$$BaSO_4 + 4\,C = BaS + 4\,CO$$

Przewaga jednej lub drugiej zależy od ilości użytego węgla i od temperatury. Obie reakcje są endotermiczne. Redukcja rozpoczyna się w temp. 600°, przebiega najkorzystniej między 1 000°—1200°.

Redukuje się w piecach muflowych, płomiennych lub obrotowych. Pierwsze pracują nieekonomicznie, zużywają za duże ilości węgla, tracąc ciepło przy przewodzeniu ścian, to też są zarzucane tym bardziej, że CO_2 nie działa na gorący siarczek baru.

Najczęściej używa się pieców płomiennych i takie są stosowane u nas w kraju. Budowane z cegły o wyłożonych szamotą przestrzeniach ogniowych, mają palenisko i 3 lub 4 trzony. Szpat redukcyjny zmielony w młynie kulowym, zmieszany z miałem węglowym w stosunku wagowym 3:1, narzuca się na trzon tylny, często przekopuje i po wstępnym ogrzaniu przesuwa bliżej paleniska, gdzie przebiega właściwa redukcja. Po cztero- do sześciogodzinnym prażeniu, zależnie do temperatury, częstości przekopywania i ilości użytego węgla, wydobywa się rozżarzony produkt redukcji, zawierający do 72% BaS.

Najlepszy do redukcji jest węgiel krótkopłomienny o niskiej zawartości popiołu, bowiem ten rozkłada siarczek. Również glinka krzemionka i fluorek wapnia, jako domieszki szpatu ciężkiego obniżają wydajność procesu, bądźto przez tworzenie rozpuszczalnych dopiero w kwasach glinianów i krzemianów, bądź utrudniając redukcję przez zalepianie masy. Koks reaguje trudniej, z węglem gazowym pracuje się mało wydajnie. Do prażenia natomiast używa się węgli tłustych, bowiem wymiana ciepła odbywa się głównie przez promieniowanie płonących gazów, które przepływają przez przestrzeń redukcyjną.

Pojedynczy piec płomienny w wielkości używanej w kraju przerabia na dobę do 3 t szpatu.

Piece obrotowe stosowane są tam, gdzie produkcja jest duża. Koszta instalacji mają się opłacać przy przeróbce ponad 30 t na dobę. Piece jak w cementowniach, długie do 40 m, o średnicy do 2 m, z wyłożeniem ognioodpornym, są opalane miałem węglowym lub gazem. Liczne patenty świadczą o różnorodności sposobów opalania tych pieców, przygotowywania masy redukcyjnej i prowadzenia reakcji. Piece w Polsce do redukcji barytu nie są używane.

Przy obecnym zapotrzebowaniu krajowego rynku na związki baru wystarczająca jest zdolność przeróbcza pieców płomiennych, które przy dobrej konstrukcji i wprawnej obsłudze osiągają tę samą procentową zawartość siarczku baru w stopie, co piece obrotowe.

Użycie do redukcji ciał bogatych w węgiel natrafia na tę trudność, że trociny, ciężkie węglowodory, ter, koks naftowy i inne których tu próbowano, podobnie jaki węgiel gazowy, tracą swoje cenne gazy redukcyjne przed osiągnięciem temperatury redukcji, to też stosowane bywają z konieczności.

Zmielony szpat ciężki przy prażeniu w atmosferze gazów redukcyjnych traci szybko tlen w temp. ok. 1 000°, dając siarczek. Stosowany jest: tlenek węgla w przeciwprądzie pieców rotacyjnych, gaz świetlny, metan, wodór i in., w technologii jednak sposoby te nie przyjęły się szerzej.

Prowadzono redukcję węglem w obecności chlorku wapnia, otrzymując chlorek baru. Inne metody przeróbki siarczanu — to częściowa redukcja węglem w piecu elektrycznym do tlenku baru [1]), stapianie szpatu ciężkiego z krzemionką w atmosferze oksydacyjnej i rozkład wodą wyższych krzemianów do wodorotlenku [2]), podobne postępowanie z Al_2O_3 [3]), prażenie szpatu z węglanami [4]), rozkład roztworem potażu pod ciśnieniem [5]), przy czym dochodzi się do węglanu, prażenie z azotanem wapnia, wiodące do azotanu baru [6]), tudzież

[1]) Am. pat. 1 458 461.
[2]) F. pat. 600 847.
[3]) F. pat. 596 640.
[4]) D. R. P. 432 675.
[5]) Am. pat. 1 533 779.
[6]) Chem. Ind. 1929, 32, 926.

[1]) D. R. P. 227 175.
[2]) D. R. P. 443 320.
[3]) Am. pat. 1 688 054.
[4]) F. P. 537 394.
[5]) D. R. P. 416 005.
[6]) D. R. P. 248 524.

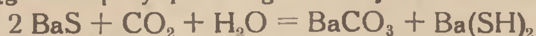
i inne. Ustępują one czystej redukcji bardziej skoplikowanym przebiegiem, jak i stroną kalkulacyjną, to też nie wychodzą poza laboratorium.

Materiał z pieca redukcyjnego zostaje wyługowany w systemie kadzi żelaznych lub betonowych gorącą wodą i przefiltrowany. Pozostałość odmywa się do ułamka procentu BaS. Działając na nią kwasem solnym można rozpuścić znaczną jeszcze część związków baru i przerobić je, po uwolnieniu od żelaza na chlorek. Roztwór wodny barwy żółtej, o zawartości 12—16% BaS jest materiałem wyjściowym dla wszystkich niemal związków baru.

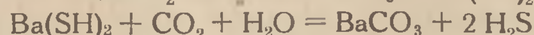
Najpoważniejszym konsumentem siarczku jest, jak wspomniano, przemysł litoponu. Znacznie mniejszych ilości używa się do produkcji węglanu, tlenku, nadtlenku, chlorku blanc fixé'u, azotanu baru i pozostałych.

Dla otrzymania litoponu prowadzi się wymianę siarczku baru z siarczanem cynku. Ług siarczku oczyszczony zwykle od śladów FeS miesza się z różnoważną ilością odpowiednio rafinowanych ługów cynkowych. Przy stosowaniu mieszaniny roztworów chlorku i siarczanu cynku otrzymuje się wyżej procentowy litopon, bogatszy w siarczek cynku, a w roztworze chlorek baru. Wytrącony litopon zostaje poddany skomplikowanemu procesowi przeróbki, prowadzonemu w kierunku podniesienia zdolności krycia, farbowania, światłotrwałości i i., do czego dochodzi się przez odmycie, kalcynowanie, nagłe ochłodzenie, mielenie, odszlamowanie, dodatek chemikalii, suszenie i rozdrabnianie końcowe.

Z siarczku otrzymuje się dziś węglan baru. Ług siarczku zostaje rozłożony w karbonizatorach dwutlenkiem węgla naturalnym, z wapniaków lub z gazów piecowych uwolnionych od tlenu i tlenku węgla — przy przebiegu reakcji:



$$2\,BaS + CO_2 + H_2O = BaCO_3 + Ba(SH)_2$$



$$Ba(SH)_2 + CO_2 + H_2O = BaCO_3 + 2\,H_2S$$

Węglan przemywa się, uwalnia od reszty siarki i suszy. Wydzielający się wysokoprocentowy siarkowodór zostaje chwytany do zbiorników i spalany w piecach Claus'a do siarki. Węglan baru używany jest przez przemysł emalierski, ceramiczny, tudzież do wiązania tlenków azotu, prócz tego jest wygodnym półproduktem dla innych związków baru a wyłącznie z niego otrzymuje się tlenek, wodorotlenek i nadtlenek. Metoda pyrogenetycznego rozkładu azotanu do tlenku ustąpiła rentowniejszej, choć trudniejszej ze względu na otrzymanie porowatego produktu i odwracalność reakcji — metodzie prażenia węglanu. Praży się pod zmniejszonym ciśnieniem, a celem przeprowadzenia CO_2 w CO miesza się węglan z węglem lub z węglem i z azotanem baru. Oksydację tlenku prowadzi się powietrzem, w temperaturze 600°—700° w obecności pary wodnej i katalizatorów, pod małym nadciśnieniem. Nadtlenek, materiał do fabrykacji wody utlenionej, stracił na znaczeniu, kiedy sposób ten został wyparty przez metodę elektrochemiczną, chociaż znowu dzisiaj, kiedy udaje się podgęszczać słabą wodę utlenioną i przy zastosowaniu nowoczesnej aparatury, dotrzymuje tamtej kroku.

Chlorek baru jest otrzymywany przy litoponie. Ługi po reakcji wymiany oczyszcza się, podgęszcza i poddaje krystalizacji. To jest główne źródło. Metoda prażenia z węglem i chlorkiem wapnia jest zarzucana. Z siarczku otrzymuje się niewielkie stosunkowo ilości.

Kiedy w Niemczech przemysł litoponu począł wytwarzać wyżej procentowy produkt, ubocznie otrzymywany przy tym chlorek baru, nie tylko pokrył zapotrzebowanie kraju, lecz i przerabiany na blanc fixe — zdusił produkcję fabryk wychodzących z siarczku i z węglanu.

Krajowy chlorek pochodzi również z fabryki litoponu i także część zostaje przerabiana na wytrącony siarczan.

Prócz znanych zastosowań chlorku baru do tępienia pasożytów w rolnictwie, do fabrykacji laków, hartowania, czyszczenia wody, w garbarstwie i innych, wysuwa się jego znaczenie przy elektrochemicznej rafinacji aluminium.

Wytrącony siarczan baru otrzymywano dawniej z witerytu. Prócz wyżej wymienionych, powstaje przy fabrykacji wody utlenionej z nadtlenku. Metody, jak stapianie szpatu ciężkiego z chlorkami alkalicznymi i wytrącanie[1]), rozpuszczanie szpatu w dymiącym kwasie siarkowym[2]) oraz inne nie przyjmują się szerzej. Wyrabiany jako suchy lub w formie pasty, ma główne zastosowanie w papiernictwie i w przemyśle farb.

Krajowy azotan baru jest wytwarzany z witerytu. Wyjątkowo wychodzi się z chlorku baru i saletry chilijskiej lub z siarczku, inne związki baru są mniej ważne.

Siarkowodór, który się wywiązuje przy przeróbce siarczku baru — przede wszystkim przy karbonizacji — zostaje spalany na siarkę. Z szczelnych reaktorów prowadzi się gaz przez zbiornik wyrównawczy, aparat pomiarowy, miesza z odpowiednią ilością powietrza i wprowadza do pieca wypełnionego katalizatorem. Mieszanina gazów spala się na siarkę i wodę. Otrzymać można 96% siarki zawartej w gazie. Jest to siarka o dużej czystości do 99,9%; część otrzymuje się jako kwiat siarczany.

---

[1]) D. R. P. 31 356.

[2]) E. P. 161 655.

Rozpatrując możliwość przeróbki szpatu ciężkiego na siarkę widać, że ilości otrzymane na tej drodze, przy dzisiejszej sytuacji, nie mogą być duże. Rentowność produkcji siarki ze szpatu, jest uwarunkowana zbytem związków baru.

Z ok. $3^1/_2$ tysięcy ton szpatu ciężkiego, zużywanego rocznie przez nasz kraj, połowa zostaje przerobiona przez fabrykę litoponu, gdzie siarka jest pożądana i całkowicie związana. Reszta zostaje zużyta w formie chemicznie niezmienionej, głównie przez przemysł farb, papieru i gumy, jako „szpat mielony". Niskie zapotrzebowanie kraju na chlorek baru (ca 120 t rocznie) i blanc fixe (ca 420 t) jest pokrywane w $^2/_3$ przez uboczną produkcję fabryki litoponu i wody utlenionej. Ilość importowana może być również pokryta tą produkcją. Węglanu baru dotychczas nie wytwarzamy, choć zużywamy ok. 80 t rocznie. Tlenku i nadtlenku importujemy ok. 30 t, innych związków baru ok. 10 t [1]). Produkując te ilości w kraju ze szpatu ciężkiego, możnaby otrzymać blisko 20 t siarki rocznie.

Większy zbyt na związki baru, przede wszystkim popyt na chlorek do rafinacji aluminium, stworzyłby normalną możliwość produkcji siarki na tej drodze.

Złoża szpatu kieleckiego mogą pokryć zapotrzebowanie krajowe. Na przeszkodzie stoją stosunkowo wysokie koszta eksploatacji i dowozu. Ostatnio dobywa się do 150 t miesięcznie.

Do celów redukcyjnych nie ustępuje on szpatowi niemieckiemu, odpowiada mu składem i wydajnością przy przeróbce. Zmielony i wybielony, nadaje się również w wielu wypadkach jako „szpat mielony". Natomiast ustępuje najwyższym gatunkom „szpatu mielonego" otrzymywanym za granicą z naturalnego szpatu białego, nie spotykanego w kraju.

[1]) Roczn. Handlu Zagr. Rz. P. 1936, 1937.

D Y S K U S J A

Inż. Staufer: W związku z referatami Dra Bretsznajdera i Inż. Wyszyńskiego, chciałem napomknąć o jednej metodzie otrzymywania SO_2, która tu była pobieżnie traktowana. Jest to metoda wymywania SO_2 za pomocą zasadowego siarczanu glinowego, według której pracują dwie fabryki. Jedna z tych fabryk produkuje 52 tony SO_2 płynnego, druga 20 ton/dobę. Metoda ta jest tak dalece zaawansowana, że nie powinna być pominięta w naszej dyskusji. Jest ona opisana w Journ. Chem. Soc.

Dr Boryniec: Ponieważ inż. Wyszyński poruszył sprawę produkcji siarczynów, zobowiązał mnie do pewnego wyjaśnienia. Metoda, o której mowa, nie była publikowana, lecz złożona w Związku Przemysłu Chemicznego i notatka o tym ukazała się w Wiadomościach Przemysłu Chemicznego. Polega ona na reakcji między siarczanem wapniowo-sodowym i SO_2. Dotychczas nie dawała ona dobrych wyników, bo otrzymane roztwory były nisko procentowe. Usiłowania szły w kierunku podwyższenia procentowości. Metoda, o której wspominam, polega na działaniu SO_2 na zawiesinę wapna w soli glauberskiej. Stosuje się nadmiar wapna.

Inż. Z. BACHLEDA
Zakłady Hohenlohe, Wełnowie.

Zagadnienie samowystarczalności aparaturowej w dziedzinie produkcji kwasu siarkowego

Na rynku sprzedaży istnieje cały szereg gatunków kwasu siarkowego. Jest to spowodowane koniecznością dostosowania tego produktu do różnorakich potrzeb konsumentów. Za podstawowe, tzw. znormalizowane gatunki uważa się kwasy: 78,04% (60° Bé) — 92/93% - 97/98% H_2SO_4 i oleum 20% (104,5%). Poza tym kwas akumulatorowy i chemicznie czysty. Produkcja kwasów tych, jakkolwiek różniących się dość znacznie własnościami od siebie, sprowadza się do stosowania dwu podstawowych metod fabrykacyjnych t. j. metody komorowej i kontaktowej.

Zagadnienie samowystarczalności aparaturowej w dziedzinie produkcji kwasu siarkowego należy więc rozpatrywać pod kątem widzenia potrzeb tych metod. Prócz tego — dla odtworzenia całości obrazu — należy tu również nie pominąć sprawy samowystarczalności działu prażalni. Dział ten jest bowiem ściśle związany z prowadzeniem fabrykacji kwasu, zaopatrując obie metody w dwutlenek siarki, będący ich bezpośrednim surowcem wyjściowym.

W 10 minutowym referacie nie jest się w możności dostatecznie wyczerpująco potraktować tego obszernego tematu. Dlatego będę tu omawiał najważniejsze tylko punkty w ramach podanego podziału.

Samowystarczalność aparaturowa w dziale produkcji kwasu komorowego.

Najważniejszym elementem składowym budowy aparatury fabryki komorowej jest ołów. Płaszcze wież Glovera, ich misy i pokrywy, cała armatura rozdzielcza dla kwasów nadawczych i nitrozy, chłodnice i kadzie zbiorcze — wykonane są z blachy ołowianej o grubości 3—10 mm. To samo odnosi się również do wież Gay-Lussaca. Komory same zbudowane są również z blachy ołowianej o grubości 3—5 mm. Przymocowane tzw. „haftami" do rusztowania, zanurzone są dzwonowo w misach wyłożonych ołowiem. Wszystkie przewody gazowe, łączące poszczególne części aparatury wykonane są z blachy ołowianej nakładanej na obołowione pierścienie żelazne, które mają za zadanie nadanie im sztywności. Obieg kwasów i nitrozy odbywa się w prasowanych rurach z ołowiu.

Jednym słowem powiedziawszy — bez ołowiu — mimo iż ma on jako materiał również pewne ujemne strony — trudno sobie wogóle wyobrazić możliwość wytwarzania na normalnej drodze słabego (60° Bé) kwasu siarkowego. Jak duże zaś ilości metalu tego potrzebne są do budowy aparatury komorowej mogę przytoczyć, że n. p. na system o pojemności okrągło 6 000 m^3 o zdolności produkcyjnej ok. 1 100 t H_2SO_4 60° Bé miesięcznie potrzeba ok. 450 t ołowiu. Ołów do budowy aparatury kwasowej musi być jak najczystszy. Specjalnie szkodliwymi domieszkami są w nim bizmut, cynk i kadm. W Polsce mamy dwa zakłady hutnicze produkujące ołów z rodzimych surowców. Są to Zakłady Giesche i Hohenlohe. Ostatnio wprowadziły one najnowszą metodę wytapiania ołowiu, a poprzez proces specjalnej rafinacji otrzymują ołów o czystości 99,99% Pb. Ich zdolność wytwórcza w oparciu tylko o rudy krajowe wynosi ok. 850 t Pb miesięcznie. Posiadamy również w kraju walcownie blachy i wytwórnie rur tłoczonych z ołowiu. Pod względem tego najważniejszego tworzywa jesteśmy więc zupełnie niezależni.

Są jednak części aparatury, które wymagają stosowania t. zw. ołowiu twardego t. j. z domieszką antymonu. Stop ten służy do wylewania zaworów wstecznych i na wirniki do wentylatorów. Antymonu własnego nie posiadamy, jednak w razie konieczności można się bez niego obyć stosując wirniki żelazne, powlekane miękkim ołowiem metodą natryskową. Zawory zaś, jak ma to już i dziś częściowo miejsce, wylewa się przetopkami.

Łączenie segmentów aparatury ołowianej jak również wykonywanie wszelkich napraw odbywa się przy pomocy spawania. Niezbędne do tego celu gazy tlen i acetylen, jak również wszystkie przybory spawalnicze wyrabiane są w kraju.

Następnym tworzywem aparatury jest kwasoodporny materiał szamotowy. Zbudowane z niego są ruszta wież, misy i obmurza Gloverów. Pod postacią kształtek stanowi on również ich wypełnienie. Obecnie istnieją w Polsce już 3 szamotownie, które materiał odpowiedni — w większości nie ustępujący zagranicznemu — są w stanie wytwarzać. Zaś trzy lata temu wypuściła także jedna z wytwórni śląskich na rynek sprzedaży cement kwasoodporny (Elektro Acid Cement) do wiązania obmurzy pracujących w kwasie.

Drzewo na rusztowania, jak również impregnatory dla uodpornienia go przed palnością oraz murszeniem, a więc siarczan cynku i szkło wodne, mamy pochodzenia krajowego. Pompy kwasowe i ich części wymienne sprowadzane były dotychczas z za granicy. Jak mi obecnie jednak wiadomo, jedna z firm krajowych jest już w możności je wyrabiać. Poza tym pompy mogą być w razie potrzeby łatwo zastąpione pulsometrami czysto krajowego pochodzenia o prostym działaniu i obsłudze. Pompy tłokowe na wodę, sprężarki dla powietrza, kotły wytrzymałe na wysokie ciśnienie wyrabiane są w kraju tak, że i pod tym względem jesteśmy samowystarczalni. Dość ważnym czynnikiem dobrego biegu komór są dysze. Jest ich wiele systemów. Sprowadzane były one z zagranicy, lecz obecnie wyrabiane są i w kraju. Poza tym wszystkie prawie fabryki kwasu są w stanie wyrabiać je i w własnym zakresie. Dla kontroli biegu fabrykacji niezbędne są areometry, termometry, skraplacze, klosze i przybory laboratoryjne. W Polsce mamy parę firm, które potrzeby te własnymi wyrobami pokrywają.

Dla uzupełnienia obrazu należy tu również podkreślić, iż nie tylko w dziedzinie materiałów składających się na aparaturę dla kwasu słabego jesteśmy samowystarczalni, lecz mamy również w kraju niezbędnych fachowców do jej konstrukcji i prowadzenia.

Samowystarczalność aparaturowa w dziale produkcji kwasu kontaktowego.

Aparatura do wytwarzania kwasu kontaktowego jest bardziej skomplikowana i wymaga znacznie więcej różnorodnych elementów budowy. W tym dziale samowystarczalność nasza przedstawia się więc gorzej. Sprawę tę postaram się wyświetlić pokrótce — według kolejności charakterystycznych faz procesu.

Oczyszczanie gazu. W dziale budowy odpylaczy elektrycznych, tak niezbędnych dla wymaganego jak najdalej idącego usunięcia z gazu zawiesin mechanicznych, jesteśmy tylko częściowo samowystarczalni. Części składowe tych urządzeń o wartości ok. 40% kosztów ogólnych budowy

muszą być jeszcze importowane, mimo że w stanie tym zaznacza się stopniowa poprawa. Wymienię tu najważniejsze t. j. agregaty prostownikowe, transformatory wysokiego napięcia, urządzenia sygnalizacyjne, elektrody i ramy, automaty wysokiego napięcia i mechanizmy do młotków pneumatycznych. W kraju są zaś wyrabiane na zamówienie: silniki, motoreduktory, rozdzielnie siły, skrzynie strząsające, nasady wylotowe, rurociągi i zawory. Następnym etapem aparatury są wieże płukalne. Materiały potrzebne do ich budowy, niezależne od systemu, posiadamy w kraju. Są to: ołów, materiał szamotowy kwasoodporny, drzewo i żelazo. Odnosi się to również do całej ich armatury (rozdzielniki, kadzie, chłodnice itd.).

Dalsze oczyszczanie gazu odbywa się w odarseniaczach elektrycznych (t. zw. elektryczne mokre oczyszczanie). Aparaty te stanowią znów przerwę w samowystarczalności. Pewne ich części składowe, a więc komory filtrowe, elektrody, zgarniacze, rurociągi i zawory wykonane mogą być w kraju — gdy natomiast prawie całkowite wyposażenie elektryczne oparte jest na dostawie zagranicznej, podobnie jak przy odpylaczach.

Suszenie gazu. Suszenie gazu odbywa się starszym systemem w wieżach o płaszczu ołowianym, wyłożonym obmurzem, w nowszym zaś w wysokich, stojących kotłach o dodatkowej konstrukcji wewnętrznej. Kotły te wykonane są z kwasoodpornego żeliwa i dla lepszej ochrony obmurowane. Wieże starego typu nie wymagają materiału pochodzenia zagranicznego. Natomiast typ nowy był dostarczany do niedawna tylko przez zagraniczne wytwórnie. W jednej z ofert niemieckich spotkałem się jednak parę miesięcy temu z wiadomością, iż może ona przekazać wykonanie kotłów suszalnych, pieców kontaktowych i kotłów absorpcyjnych jednej z fabryk polskich. W ostatnim zaś prospekcie wydanym przez firmę Zieleniewski znalazłem informację, iż podejmuje się ona wykonywania urządzeń nowoczesnych do fabrykacji kwasu siarkowego z uwzględnieniem najnowszych metod fabrykacyjnych. Miano tu więc przypuszczalnie tę firmę na myśli. Byłby to znaczny postęp w dziedzinie samowystarczalności. Kształtki drobne, którymi dla rozwinięcia powierzchni wypełnia się omawiane wieże, ze względu na specjalne stawiane im wymagania są dotychczas — o ile wiem — wyłącznie pochodzenia zagranicznego. Dalszą część aparatury stanowią filtry świecowe. Te nie wymagają materiałów obcego pochodzenia. Natomiast po nich znajdujące się turbiny gazowe, jeżeli chodzi o najnowsze i moim zdaniem najlepsze modele, sprowadzane muszą być z Niemiec.

Piece kontaktowe. Należą do nich: podgrzewacze uruchamiające, wymienniki ciepła, kotły i masa kontaktowa. Podgrzewacze mogą być w całości wykonane z krajowych materiałów. Co do kotłów piecowych wspomniałem już o nich poprzednio. Masa kontaktowa jest wyłącznie pochodzenia zagranicznego. Kontakt stanowi w niej wanad lub coraz bardziej wychodząca z użycia platyna. Podłoże, na którym osadzany jest kontakt daje przeważnie koloidalna krzemionka w połączeniu z lepiszczami. Koszt masy wanadowej w ilości odpowiadającej dziennej produkcji ok. 60 t monohydratu wynosi ok. 120 000 RM.

Absorpcja. Absorpcja prowadzona starym systemem powierzchniowym nie wymaga aparatów pochodzenia zagranicznego. Nowoczesna składa się z dwu wież zbliżonych swą konstrukcją do kotłów suszalnych i sprawa samowystarczalności przedstawia się tu podobnie. Ważną część aparatury stanowią chłodnice rurowe. Doświadczenia z materiałem krajowym dały efekt ujemny.

Aparaty pomocnicze. Z aparatów pomocniczych przytoczę te, co do dostaw których zależni jesteśmy od zagranicy. Są to: pompy do mocnych i gorących kwasów, gazomierze, temperaturografy, termoelementy, automaty pomiarowe kwasu, automaty do oznaczania SO_2.

Jak już z powyższego pobieżnego przeglądu wynika, zupełna samowystarczalność w dziedzinie aparaturowej fabrykacji kwasu kontaktowego, choćby ze względu na masę kontaktową, trudna jest w naszych warunkach surowcowych do osiągnięcia.

Samowystarczalność aparaturowa w dziale prażalni

Istnieje bardzo wiele systemów pieców służących do prażenia rud zawierających siarkę. Konstrukcja ich zależna jest od związku w jakim występuje siarka w rudzie, jej ilości procentowej ziarnistości rudy itd.

Piece prażalne, zasadniczo biorąc, podzielić można na trzy grupy, a więc — ręczne, mechaniczne i taśmowe.

Piece ręczne, mimo zwiększonej ilości pięter roboczych i innych udoskonaleń, jako przestarzały typ są już w zaniku. Materiały wchodzące w skład ich budowy są bez wyjątku pochodzenia krajowego.

Typów pieców mechanicznych jest wiele. Ich płaszcze, wały, mieszadła, konstrukcje napędowe, podajniki itd. — jak miałem możność z tym się zetknąć — są już, względnie mogą być wytwarzane w kraju. Tworzywem metalowych części wewnętrznych jest przeważnie wysoko procentowa stal chromowa (26—28% Cr). Wymurowanie stanowi szamota. Pewne tylko drobniejsze części uzupełnienia armatury wymagają dostaw obcych. Są to termoelementy i temperaturografy, urządze-

nia centralnego smarowania, automatyczne ciągomierze i aparaty pomiarowe dla dmuchu powietrza.

Trzecią grupę stanowią piece taśmowe popularnie zwane Dwight Lloydami, jakkolwiek istnieje ich cały szereg modyfikacji o różnej budowie. Piec taki najnowszego typu został na podstawie dostarczonych planów wykonany ostatnio przez jedną ze śląskich fabryk maszyn. Jako uzupełnienie dla prażalni taśmowej sprowadzane dziś jeszcze być muszą: turbiry dla gazów, specjalne urządzenia przesiewalne i dalekonośne transportery.

Pobieżny ten przegląd samowystarczalności aparaturowej w dziedzinie produkcji kwasu siarkowego wypada dla nas na ogół korzystnie. Technika polska idzie szybkimi krokami naprzód, a w przodujących szeregach dzwigających ją wzwyż kroczą nasi chemicy.

DYSKUSJA

Inż. Cz. Wyszyński: W Chorzowie technik Stefański opatentował dysze wirujące, w Warszawie firma Lech wyrabia pompy do kwasów, które w Śląskich Cynkowniach zastosowano.

Inż. Czarnecki: Kwestia elektrycznych odpylaczy nie przedstawia się tak nieszczególnie. Były w kraju wyrabiane odpylacze elektryczne. Z wyjątkiem rur kwarcowych wszystkich części dostarcza firma Szpotański w Warszawie.

Inż. Świnarski: W tym roku w Fabryce Dr May przebudowano aparaturę komorową i zastosowano izolatory chłodzone z porcelany technicznej. Napotkano na pewne trudności z andezytem. Eksploatowany jest w Małopolsce, lecz są duże trudności z dostawą.

Dr Bretsznajder zapytuje, jakie są doświadczenia z zastosowaniem żelaza do aparatury kwasu siarkowego komorowego.

Inż. Z. Bachleda: Jeżeli chodzi o dysze, to jest ich wiele systemów i wyrabiane są w kraju. Poza tym wszystkie fabryki mogą je wyrabiać we własnym zakresie. Chciałbym zwrócić uwagę na stop ołowiu z $^1/_2$% telluru. Robione były lewary do kwasu 92%, 97% i 98%. Jeżeli chodzi o wysokie gatunki, to ten stop jest dobry. Jeżeli chodzi o kwasy niskiego stężenia i gorące, to materiał jest mniej odporny.

Inż. Kapłan: Co do żelaza kwaso-odpornego mogę zakomunikować, że w fabryce Kijewski i Scholtze były pompy z żelazokrzemu. Przy remoncie zastosowano tłoki ze zwykłego żeliwa zamiast z żelazokrzemu. Co pół roku trzeba je zmieniać, ale to się o wiele taniej kalkuluje niż żelazokrzem.

W końcowej dyskusji przyjęto wnioski w następującym brzmieniu:

Wnioski.

1. Biorąc pod uwagę palącą potrzebę równoważenia bilansu handlowego Polski — Zebranie wypowiada się za podjęciem badań, mających na celu zwiększenie zastosowania krajowych surowców dostarczających siarkę względnie jej związki. Należy ponownie zbadać możliwości: eksploatacji krajowych kopalń siarki, produkcji kwasu siarkowego a przynajmniej $(NH_4)_2SO_4$ z gipsu i anhydrytu, rozwinięcia wydzielania siarki z gazów nie tylko gazowniczych ale również koksowniczych; przyspieszenia uruchomienia produkcji siarki z langbeinitu oraz wszczęcia produkcji siarki rafinowanej i kwiatu siarkowego. Przy ocenie wartości poszczególnych metod — należy kierować się nie tylko bezpośrednią rentownością procesów wydobywczych i przetwórczych, ale trzeba brać pod uwagę ogólne korzyści gospodarcze, jakie krajowi może przynieść ich podjęcie.

(Wn. zgłosz. przez Dyr. Trepkę z uzupełnieniem Dra Bolewskiego).

2. Wobec tego, że ostatnie doświadczenia w dziedzinie eksploatacji nowych złóż pirytów oraz małopolskich rud żelaznych dowodnie wykazały ogromną rolę prac pionierskich w odkrywaniu bogactw mineralnych Polski, Zebranie zwraca uwagę czynników miarodajnych na konieczność popierania inicjatywy prywatnej w zakresie badań geologicznych i poszukiwania ciał kopalnych.

W tym celu byłoby pożądane wyróżnianie prac pionierskich geologicznych i poszukiwawczych w drodze wyznaczania premii za odkrycie użytkowych ciał kopalnych, głównie rud metali, rud siarkowych i fosforowych oraz popierania ich eksploatacji w drodze ulg podatkowych.

(Wn. zgłosz. przez Inż. Kuczewskiego).

3. Istniejąca sytuacja w dziedzinie zasobów najważniejszych rud siarkowych a więc blendy cynkowej i pirytu budzi duży niepokój ze względu na przyszłość. W związku z tym uczestnicy zebrania uważają za wskazane zwrócić na rzecz tę uwagę miarodajnym Władzom państwowym i apelować o jak najintensywniejsze prowadzenie poszukiwań geologicznych.

(Wn. zgłosz. przez Inż. Bachledę, Dra Micewicza, Inż. Wyszyńskiego).

4. Spożycie kwasu siarkowego w Polsce utrzymuje się od dłuższego czasu na katastrofalnie niskim poziomie. Stoi to głównie w związku ze

znacznym spadkiem zapotrzebowania nawozów sztucznych do wyrobów których potrzebnym jest kwas siarkowy. Niskie spożycie kwasu siarkowego powoduje przepełnienie zbiorników fabrycznych, zaburzenia ruchu i konieczność dalszego jeszcze ograniczenia i tak nadzwyczaj niskiej produkcji kwasu.

W związku z powyższym zebrani apelują do czynników powołanych o podjęcie wszelkich niezbędnych kroków w celu ułatwienia rolnictwu stosowania nawozów sztucznych. Da to poprawę wydajności produktów rolniczych i usunie istniejące trudności w przemyśle kwasowym.

(Wn. zgłoszony przez Inż. Bachledę, Inż. Wyszyńskiego i Dra Micewicza).

5. Biorąc pod uwagę całkowitą ilość siarki, jaką mogą dostarczyć gazownie oraz ilość siarki dostępnej z tej części gazu koksowniczego, która może być oddana przez koksownie na gazyfikację Polskiego Zagłębia Węglowego, należy stwierdzić, że z tych obydwóch źródeł można uzyskać razem ok. 2000 t siarki rocznie, co stanowi pokaźną ilość, bo prawie 1/3 obecnego importu siarki.

Ze względu na duże znaczenie siarki pochodzenia węglowego zebrani wyrażają życzenie, aby inne gazownie polskie za przykładem Gazowni Warszawskiej podjęły produkcję siarki wolnej. Równocześnie zebrani stwierdzają, że również z punktu widzenia produkcji siarki przeprowadzenie gazyfikacji Polskiego Zagłębia Węglowego należy uważać jako zagadnienie bardzo pilne.

(Wn. zgłosz. przez Inż. Sz. Bojanowskiego).

BEZPIECZEŃSTWO I HIGIENA PRACY

Przepisy i normy z zakresu bezpieczeństwa i higieny pracy

Poniżej podajemy spis aktów ustawodawczych i rozporządzeń wykonawczych w zakresie bezpieczeństwa i higieny pracy obowiązujących a wydanych do ostatniej chwili przez władze polskie.

Poza tym istnieją niektóre przepisy b. państw zaborczych, które organa nadzorcze jak np. inspekcja pracy uznaje za obowiązujące nadal, w braku odpowiednich przepisów polskich.

Obok przepisów prawnych są wydawane u nas już normy i tzw. karty instrukcyjne lub karty bezpieczeństwa. Wydają je niektóre stowarzyszenia techniczne, związki przemysłowe lub instytucje zajmujące się zagadnieniem bezpieczeństwa pracy. Tu należą przede wszystkim normy i przepisy Stowarzyszenia Elektryków Polskich, dotyczące urządzeń elektrycznych, bezpiecznego sposobu ich wykonywania i obsługi. Chociaż nie są one prawnie zatwierdzone, jednakże zdały tak dalece swój egzamin życiowy, że urządzenia wykonane zgodnie z tymi normami są uważane za prawidłowe zapewniające maximum bezpieczeństwa i są przyjmowane przez organa nadzorcze, inspekcję pracy lub władze górnicze, tam gdzie te ostatnie mają wgląd w sprawy fabryczne.

USTAWODAWSTWO POLSKIE
w zakresie bezpieczeństwa i higieny pracy.

A. Akta ustawodawcze.

1. Ustawa z dnia 31 maja 1921 r. o nadzorze nad kotłami parowymi (Dz. U. R. P. Nr 50, poz. 303).
2. Ustawa z dnia 2 lipca 1924 r. w przedmiocie pracy młodocianych i kobiet (Dz. U. R. P. Nr 65, poz. 636) w brzmieniu ustawy z dnia 7 listopada 1931 r. (Dz. U. R. P. Nr 101, poz. 778).
3. Rozporządzenie Prezydenta Rzeczypospolitej z dnia 22 kwietnia 1927 r. o zakazie używania białego (żółtego) fosforu przy wyrobie przedmiotów zapalnych (Dz. U. R. P. Nr 43, poz. 380).
4. Rozporządzenie Prezydenta Rzeczypospolitej z dnia 7 czerwca 1927 r. o prawie przemysłowym (Dz. U. R. P. Nr 53, poz. 468) zmienione ustawą z dnia 10 marca 1934 r. (Dz. U. R. P. Nr 40, poz. 350).
5. Rozporządzenie Prezydenta Rzeczypospolitej z dnia 30 czerwca 1927 r. w sprawie produkcji, przywozu i używania bieli ołowianej, siarczanu ołowiu oraz innych związków ołowiu (Dz. U. R. P. Nr 62, poz. 544).
6. Rozporządzenie Prezydenta Rzeczypospolitej z 14 lipca 1927 r. o inspekcji pracy (Dz. U. R. P. Nr 67, poz. 590) w brzmieniu rozporządzenia Prezydenta Rzeczypospolitej z dnia 24 października 1934 r. (Dz. U. R. P. Nr 95, poz. 854) i z dnia 28 grudnia 1934 r. (Dz. U. R. P. Nr 110, poz. 976).
7. Rozporządzenie Prezydenta Rzeczypospolitej z dnia 22 sierpnia 1927 r. o zapobieganiu chorobom zawodowym i ich zwalczaniu (Dz. U. R. P. Nr 78, poz. 676) w brzmieniu rozporządzenia Prezydenta Rzeczypospolitej z 24 października 1934 r. (Dz. U. R. P. Nr 95, poz. 854).
8. Rozporządzenie Prezydenta Rzeczypospolitej z dnia 16 lutego 1928 r. o prawie budowlanym i zabudowaniu osiedli (Dz. U. R. P. Nr 23, poz. 202) w brzmieniu ustawy z dnia 14 lipca 1936 r. (Dz. U. R. P. Nr 56, poz. 405).
9. Rozporządzenie Prezydenta Rzeczypospolitej z dnia 16 marca 1928 r. o bezpieczeństwie i higienie pracy (Dz. U. R. P. Nr 35, poz. 325) w brzmieniu rozporządzenia Prezydenta Rzeczypospolitej z dnia 24 października 1934 r. (Dz. U. R. P. Nr 95, poz. 854).
10. Rozporządzenie Prezydenta Rzeczypospolitej z dnia 22 marca 1928 r. o organizacji i zakresie działania władz marynarki handlowej (Dz. U. R. P. Nr 38, poz. 366).

11. Rozporządzenie Prezydenta Rzeczypospolitej z dnia 24 listopada 1930 r. o bezpieczeństwie statków morskich (Dz. U. R. P. Nr 80, poz. 632) w brzmieniu ustawy z dnia 7 kwietnia 1937 r. (Dz. U. R. P. Nr 29, poz. 215).
12. Rozporządzenie Prezydenta Rzeczypospolitej z dnia 29 listopada 1930 r. o prawie górniczym (Dz. U. R. P. Nr 85, poz. 654).
13. Ustawa z dnia 29 lutego 1933 r. o rzeźniach z prawem wyłączności (Dz. U. R. P. Nr 32, poz. 280).
14. Ustawa z dnia 24 marca 1933 r. o nadzorze nad zbiornikami pod ciśnieniem (Dz. U. R. P. Nr 28, poz. 234).
15. Ustawa z dnia 31 stycznia 1935 r. o oznaczaniu wagi na ładunkach przewożonych na statkach (Dz. U. R. P. Nr 18, poz. 99).

B. Rozporządzenia wykonawcze.

1. Rozporządzenie Ministra Przemysłu i Handlu z dnia 8 listopada 1921 r. w przedmiocie przepisów o budowie, ustawianiu i doborze kotłów parowych używanie na lądzie (Dz. U. R. P. Nr 103, poz. 744).
2. Rozporządzenie Ministra Przemysłu i Handlu z dnia 21 czerwca 1922 r. w sprawie urządzenia wyjść w nowobudowanych kotłowniach (Dz. U. R. P. Nr 51, poz. 461).
3. Rozporządzenie Ministra Przemysłu i Handlu z dnia 20 marca 1923 r. w przedmiocie przepisów dla obsługujących kotły parowe (Dz. U. R. P. Nr 53, poz. 370).
4. Rozporządzenie Ministra Przemysłu i Handlu z dnia 29 października 1923 r. w przedmiocie budowy, ustawiania i dozoru kotłów parowych na statkach (Dz. U. R. P. Nr 119, poz. 958).
5. Rozporządzenie Ministra Spraw Wewnętrznych z dnia 6 grudnia 1924 r. o obrocie szmatami (Dz. U. R. P. z 1925 r. Nr 8, poz. 60).
6. Rozporządzenie Ministra Pracy i Opieki Społecznej z dnia 24 lutego 1928 r. o udziale inspektorów pracy w czynnościach dotyczących pozwoleń na otwarcie lub przebudowę zakładów przemysłowych (Dz. U. R. P. Nr 41, poz. 398).
7. Rozporządzenie Ministra Pracy i Opieki Społecznej i Ministra Przemysłu i Handlu z dnia 24 lutego 1928 r. o stosunku wzajemnym organów inspekcji pracy i władz górniczych (Dz. U. R. P. Nr 41, poz. 399).
8. Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 2 kwietnia 1928 r. o komisjach specjalnych, powołanych do rozstrzygania skarg na nakazy inspektorów pracy (Dz. U. R. P. Nr 52, poz. 497).
9. Rozporządzenie Ministra Przemysłu i Handlu, Ministra Pracy i Opieki Społecznej oraz Ministra Spraw Wewnętrznych z dnia 13 kwietnia 1928 r. o przechowywaniu i magazynowaniu olejów mineralnych (Dz. U. R. P. Nr 53, poz. 508).
10. Rozporządzenie Ministrów: Spraw Wewnętrznych, Pracy i Opieki Społecznej, Przemysłu i Handlu oraz Rolnictwa z dnia 17 grudnia 1928 r. w sprawie wykonania niektórych postanowień rozporządzenia Prezydenta Rzeczypospolitej z dnia 29 sierpnia 1927 r. o zapobieganiu chorobom zawodowym i ich zwalczaniu (Dz. U. R. P. z 1928 r. Nr 5, poz. 50).
11. Rozporządzenie Ministrów: Robót Publicznych, Spraw Wewnętrznych, Przemysłu i Handlu oraz Pracy i Opieki Społecznej z dnia 7 maja 1929 r. w sprawie przechowywania taśmy celuloidowej (filmu) (Dz. U. R. P. Nr 36, poz. 327).
12. Rozporządzenie Ministrów: Pracy i Opieki Społecznej, Przemysłu i Handlu i Spraw Wewnętrznych z dnia 13 września 1930 r. w sprawie przepisów higieny i bezpieczeństwa przy przygotowywaniu gotowych do użytku farb i past, zawierających biel ołowianą, siarczan ołowiu i inne produkty związki te zawierające oraz przy wykonywaniu robót malarskich, przy których używane są te farby i pasty (Dz. U. R. P. Nr 69, poz. 554).
13. Rozporządzenie Ministra Przemysłu i Handlu z dnia 19 lutego 1931 r. o zmianie przepisów tymczasowych o używaniu materiałów wybuchowych przy robotach górniczych (Dz. U. R. P. Nr 15, poz. 75).
14. Rozporządzenie Ministrów: Spraw Wewnętrznych, Pracy i Opieki Społecznej oraz Rolnictwa z dnia 9 marca 1931 r. o bezpieczeństwie i higienie pracy w gospodarstwach rolnych i leśnych oraz w przedsiębiorstwach z nimi związanych, które nie posiadają przeważającego charakteru przemysłowego lub handlowego (Dz. U. R. P. Nr 44, poz. 390) w brzmieniu rozporządzenia z dnia 2 grudnia 1935 r. (Dz. U. R. P. Nr 96, poz. 612).
15. Oświadczenie Prezesa Rady Ministrów z dnia 16 lipca 1931 r. o wyrażeniu zgody Sejmu Śląskiego na wejście w życie na obszarze województwa śląskiego rozporządzenia Prezydenta Rzeczypospolitej z dnia 22 sierpnia 1927 r. o zapobieganiu chorobom zawodowym i ich zwalczaniu (Dz. U. R. P. Nr 64, poz. 531).
16. Oświadczenie Prezesa Rady Ministrów z dnia 16 lipca 1931 r. o wyrażeniu zgody Sejmu Śląskiego na wejście w życie na obszarze województwa śląskiego rozporządzenia Prezydenta Rzeczypospolitej z dnia 30 czerwca 1927 r. w sprawie produkcji, przywozu i używania bieli ołowianej, siarczanu ołowiu oraz innych związków ołowiu (Dz. U. R. P. Nr 64, poz. 532).
17. Oświadczenie Prezesa Rady Ministrów z dnia 16 lipca 1931 r. o wyrażeniu zgody Sejmu Śląskiego na wejście w życie na obszarze województwa śląskiego rozporządzenia Prezydenta Rzeczypospolitej z dnia 16 marca 1928 r. o bezpieczeństwie i higienie pracy (Dz. U. R. P. Nr 64, poz. 533).
18. Rozporządzenie Ministrów: Pracy i Opieki Społecznej, Przemysłu i Handlu i Spraw Wewnętrznych z dnia 2 września 1931 r. o rozciągnięciu na obszar województwa śląskiego rozporządzenia z dnia 13 września 1930 r. w sprawie przepisów higieny i bezpieczeństwa przy przygotowywaniu gotowych do użytku farb i past, zawierających biel ołowianą, siarczan ołowiu i inne produkty związki te zawierające oraz przy wykonywaniu robót malarskich, przy których używane są te farby i pasty. (Dz. U. R. P. Nr 107, poz. 832).
19. Rozporządzenie Ministra Przemysłu i Handlu z dnia 31 marca 1932 r. o określeniu kompetencji władz górniczych w zakresie nadzoru nad kotłami parowymi w zakładach podlegających władzom górniczym (Dz. U. R. P. Nr 37, poz. 379).
20. Rozporządzenie Ministra Przemysłu i Handlu

z dnia 9 maja 1933 r. o sporządzaniu planów kopalń (Dz. U. R. P. Nr 64, poz. 485).

21. Rozporządzenie Ministra Przemysłu i Handlu z dnia 4 lipca 1933 r. o zapewnieniu statkom morskim służącym do przewozu pasażerów obsługi łodzi i tratew ratunkowych oraz o świadectwach wioślarskich (Dz. U. R.P. Nr 57, poz. 432).
22. Rozporządzenie Ministra Przemysłu i Handlu z dnia 10 sierpnia 1933 r. w sprawie przepisów budowlanych obowiązujących przy wznoszeniu, przebudowie i ekspoatacji budowli do celów technicznych w zakładach górniczych oraz kompetencji władz górniczych w tej mierze (Dz. U. R. P. Nr 63, poz. 474).
23. Rozporządzenie Ministra Przemysłu i Handlu z dnia 9 maja 1934 r. w sprawie wykonywania nadzoru nad kotłami parowymi (Dz. U. R. P. Nr 41, poz. 369).
24. Rozporządzenie Ministra Przemysłu i Handlu z dnia 29 sierpnia 1934 r. o budowie i stanie technicznym wytwornic acetylenowych (Dz. U. R. P. Nr 79, poz. 741).
25. Rozporządzenie Ministrów: Spraw Wewnętrznych i Opieki Społecznej z dnia 23 maja 1935 r., dotyczące przestrzegania warunków bezpieczeństwa i higieny przy robotach budowlanych (Dz. U. R. P. Nr 50, poz. 329).
26. Rozporządzenie Ministrów: Przemysłu i Handlu, Opieki Społecznej oraz Spraw Wewnętrznych z dnia 15 lipca 1935 r. o przechowywaniu karbidu przez zakłady przemysłowe (Dz. U. R. P. Nr 59, poz. 383).
27. Rozporządzenie Ministra Przemysłu i Handlu z dnia 10 sierpnia 1935 r. o urządzeniach pasażerskich na statkach morskich oraz o certyfikatach pasażerskich (Dz. U. R. P. Nr 61, poz. 392).
28. Rozporządzenie Ministra Opieki Społecznej z dnia 3 października 1935 r. o robotach wzbronionych młodocianym i kobietom (Dz. U. R. P. Nr 78, poz. 484).
29. Rozporządzenie Ministra Przemysłu i Handlu z dnia 20 sierpnia 1936 r. o badaniu stanu zdrowia osób, zatrudnionych na polskich morskich statkach handlowych (Dz. U. R. P. Nr 73, poz. 521).
30. Rozporządzenie Ministra Opieki Społecznej oraz Przemysłu i Handlu z dnia 7 maja 1937 r. o higienie i bezpieczeństwie pracy w zakładach wyprawiających skóry (Dz. U. R. P. Nr 53, poz. 419).
31. Rozporządzenie Ministrów: Opieki Społecznej oraz Rolnictwa i Reform Rolnych z dnia 21 sierpnia 1937 r. o warunkach higienicznych mieszkań służbowych pracowników rolnych i leśnych (Dz. U. R. P. Nr 73, poz. 533).
32. Rozporządzenie Ministra Opieki Społecznej oraz Przemysłu i Handlu z dnia 25 listopada 1937 r. o warunkach wyrobu i stosowania czteroetylku ołowiu (Dz. U. R. P. Nr 88, poz. 635).

C. OKÓLNIKI.

a) Okólniki Ministerstwa Opieki Społecznej i Głównego Inspektora Pracy.

1. Okólnik Nr 21/28, z dnia 16 listopada 1928 r., w sprawie pracy przy polewaniu kafli i innych przedmiotów glinkowych.
2. Okólnik Nr 4/29, z dnia 21 stycznia 1929 r. w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy w zakładach pracy.
3. Okólnik Nr 9/29, z dnia 23 marca 1929 r., w sprawie pracy przy polewaniu kafli.
4. Okólnik Nr 11/30, z dnia 29 czerwca 1930 r., w sprawie przepisów b. państw zaborczych z zakresu ogólnej higieny pracy. (Dod.[1]) Nr 6/30, str. 155).
5. Okólnik Nr 13/30, z dnia 8 lipca 1930 r., w sprawie zbadania i opisania warunków pracy przy przetapianiu w hutach szklanych (Dod. Nr 7/30, str. 180).
6. Okólnik Nr 19/30, z dnia 14 listopada 1930 r. w sprawie chorób zawodowych (Dod. Nr 12/30, str. 328).
7. Okólnik Nr 21/30, z dnia 27 grudnia 1930 r. w sprawie typu szafek w szatniach robotniczych (Dod. Nr 12/30, str. 332).
8. Okólnik Nr 23/30, z dnia 29 grudnia 1930 r., w sprawie czyszczenia zbiorników po kwasie siarkowym (Dod. Nr 12/30, str. 333).
9. Okólnik Nr 22/31, z dnia 14 października 1931 r., w sprawie stosowania w zakładach pracy przyrządu do tamowania krwi pn. „Haemostator“ Singera (Dod. Nr 10/31, str. 233).
10. Okólnik Nr 31/31, z dnia 17 grudnia 1931 r., w sprawie przepisów b. państw zaborczych z zakresu ogólnej higieny pracy.
11. Okólnik Nr 7/32, z dnia 12 maja 1932 r., w sprawie przestrzegania przepisów ochronnych w zakładach przemysłu drzewnego (Dod. Nr 5—6/32, str. 65).
12. Okólnik Nr 10/32, z dnia 16 lipca 1932 r. w sprawie stosowania bieli ołowianej (Dod. Nr 7-8/32, str. 113).
13. Okólnik Nr 6/33, z dnia 7 kwietnia 1933 r., w sprawie interpretacji art. 1 rozp. Prezydenta Rzeczypospolitej z dnia 16 marca 1928 r. o bezpieczeństwie i higienie pracy (Dod. Nr 3-4/33, str. 54).
14. Okólnik Nr 1/34, z dnia 10 stycznia 1934 r., w sprawie transformatorów bezpieczeństwa dla lamp i narzędzi przenośnych (Dod. Nr 1-2/34, str. 17).
15. Okólnik Nr 16/34, z dnia 27 maja 1934 r., w sprawie czasopisma „Przegląd Fabryczny“.
16. Okólnik Nr 3/35, z dnia 28 stycznia 1935 r., w sprawie rozpowszechniania w zakładach pracy przepisów o udzielaniu pierwszej pomocy w razie nieszczęśliwych wypadków (Dz. Urz. M. O. S. Nr 1/35, str. 8).
17. Pismo okólne G. I. P. z dnia 25 lutego 1935 r. Nr Po. 23/1-5, w sprawie stosowania krwi bydlęcej do klejenia dykt (Dz. Urz. M. O. S. Nr 3/35, str. 86).
18. Pismo okólne M. O. S. z dnia 19 grudnia 1935 r. Nr Po. 27/0-5, w sprawie czasopisma „Baczność“ (Dz. Urz. M. O. S. Nr 23/35, str. 571).
19. Okólnik Nr 58/37, z dnia 15 października 1937 r., w sprawie osłon i zabezpieczeń przy maszynach rolniczych (Dz. Urz. M. O. S. Nr 20/37, str. 586).
20. Okólnik Nr 64/37, z dnia 10 listopada 1937 r., w sprawie osłon dla pił tarczowych (Dz. Urz. M. O. S. Nr 23/37, str. 628).

b) Inne zarządzenia i okólniki.

1. Rozporządzenie górniczo - policyjne Wyższego Urzędu Górniczego w Katowicach z dnia 2 lipca

[1]) „Dod.“ oznacza dodatek do czasopisma „Praca i Opieka Społeczna“, w którym ogłaszano okólniki do roku 1935.

1923 r. (Gazeta Urzędowa woj. śląskiego z r. 1923, Nr 26) w przedmiocie zwalczania niebezpieczeństwa pyłu węglowego.
2. Przepisy górniczo-policyjne Okręgowego Urzędu Górniczego w Krakowie z r. 1927.
3. Instrukcja wykonawcza dla władz przemysłowych I i II instancji (okólnik Ministerstwa Przemysłu i Handlu z dnia 17 grudnia 1927 r. Nr P. A. 3598).
4. Instrukcja techniczna w sprawie zatwierdzania zakładów przemysłowych (okólnik Ministerstwa Przemysłu i Handlu z dnia 31 lipca 1928 r. Nr P. A. 2117).
5. Przepisy Polskiego Komitetu Elektrotechnicznego zalecone przez władze górnicze do użytku w zakładach górniczych. (Powyższe zestawienie ustaw i rozp. zostało ogłoszone w książce pt. „Taryfa składek za ubezpieczenie od wypadków w zatrudnieniu i chorób zawodowych" wyd. Zakładu Ubezp. Społecznych w Warszawie 1938 r.).

Karty instrukcyjne czyli tzw. karty bezpieczeństwa pracy dotychczas wydają następujące instytucje:

Instytut Spraw Społecznych, Warszawa, Wilcza 1.

Związek Przemysłu Chemicznego R. P., Warszawa, Czackiego 1.

Centralny Związek Średniego i Drobnego Przemysłu w Polsce, Warszawa, Kredytowa 5,

oraz Wzorcownia osłon i Poradnia bezpieczeństwa pracy przy Muzeum Techniki i Przemysłu, Warszawa, Tamka 1.

Karty te dotyczą poszczególnych działów przemysłu lub pracy. Oczywiście karty bezpieczeństwa posiadają inny charakter niż przepisy prawne. Zadaniem ich jest podanie wskazówek dotyczących bezpiecznej pracy w poszczególnych działach przemysłu w sposób możliwie przystępny. Są one zaopatrzone w fotografie i szkice, podają pewne szczegóły techniczne i sposoby wykonywania zabezpieczeń lub metody bezpiecznej pracy.

Wreszcie Związek Polskich Hut Żelaznych, Związek Papierni, Związek Cukrowni, Związek fabryk dykt i fornirów, Naczelna Rada Związków Drzewnych i Dyrekcja Lasów Państwowych wydały i ogłosiły instrukcje i regulaminy dotyczące działów przemysłu przez nie reprezentowanych.

Podajemy również spis kart bezpieczeństwa dotychczas wydanych.

Karty bezpieczeństwa wydane przez Instytut Spraw Społecznych:

SERIA I: PĘDNIE

1. Bezpieczeństwo przy pędniach. Nadzór i kontrola
2. Wały i sprzęgła
3. Koła pędni. Przekładnie kół zębatych
4. Cięgna (pasy, liny, taśmy, łańcuchy)
5. Osłony i ogrodzenia
6. Drabiny
7. Obsługa

SERIA II: LABORATORIUM CHEMICZNE

8. Ogólne zasady bezpieczeństwa pracy
9. Palniki, aparaty ciśnieniowe i zbiorniki
10. Przyrządy i naczynia szklane
11. Przyrządy ochronne i ratownicze
12. Materiały żrące, parzące i palne
13. Trujące pary i gazy
14. Duszące pary i gazy

SERIA III: RUSZTOWANIA BUDOWLANE

15. Uwagi ogólne
16. Rusztowania sztandarowe
17. Rusztowania na wysuwnicach
18. Rusztowania drabinowe wiedeńskie
19. Rusztowania wiszące
20. Rusztowania na kozłach. Pokłady na stropach międzypiętrowych
21. Rusztowania drągowe (typ z województw zachodnich)
22. Nowy typ rusztowań drabinowych

SERIA IV: PRZEMYSŁ CHEMICZNY

23. Kwas siarkowy
24. Chlorowodór
25. Kwas solny
26. Fabrykacja kwasu solnego (a). Ogólne zasady bezpieczeństwa i higieny pracy
27. Fabrykacja kwasu solnego (b). Budynki i instalacje
28. Fabrykacja kwasu solnego (c). Metoda Leblanca
29. Fabrykacja kwasu solnego (d). Metoda dwusiarczanowa
30. Fabrykacja kwasu solnego (e). Kondensacja i absorbcja
31. Magazynowanie i transport kwasu siarkowego
32. Szklane balony do cieczy żrących i palnych
73. Bawełna kolodionowa
74. Bawełna kolodionowa

SERIA V: NARZĘDZIA RĘCZNE ŚLUSARSKIE

33. Wskazania ogólne
34. Warsztat podręczny. Imadło
35. Młotki, pilniki, przecinaki i klucze

SERIA VI: MŁYNY

36. Obsługa walców
37. Wymiana i transport walców

SERIA VII: LINY I ŁAŃCUCHY

38. Ogniwa, haki
39. Wyżarzanie

Instrukcje bezpieczeństwa wydane przez Sekcję Bezpieczeństwa Pracy Związku Przemysłu Chemicznego R. P.:

Instrukcja Bezpieczeństwa Nr 1: przy użytkowaniu i przewożeniu kwasu siarkowego
— Nr 2: w fabrykach barwników i organicznych produktów przejściowych
— Nr 3: przy użytkowaniu, przechowywaniu i przewożeniu sody żrącej (wodorotlenku sodowego)

Karty bezpieczeństwa wydane przez komisję bezpieczeństwa pracy Centralnego Związku Średniego i Drobnego Przemysłu w Polsce:

SERIA IV (c. d.): PRZEMYSŁ CHEMICZNY

64. Przeróbka ropy naftowej. Napełnianie cystern benzyną

65. Przeróbka ropy naftowej. Napełnianie cystern benzyną
66. Przeróbka ropy naftowej. Kotły destylacyjne
70. Wytwórnie mydła i świec. Ogólne urządzenia zabezpieczające i środki ostrożności
71. Wytwórnie mydła i świec. Środki ochrony indywidualnej i środki zapobiegawcze
72. Wytwórnie mydła i świec. Bezpieczeństwo pracy przy obsłudze maszyn

SERIA VIII: PRZEMYSŁ SPOŻYWCZY

42. Urządzenia ochronne przy maszynach i aparatach. Zabezpieczenia ochronne przy lejach do ładowania
43. Urządzenia ochronne przy maszynach i aparatach. Zabezpieczenia otworów spustowych
44. Urządzenia ochronne przy maszynach i aparatach. Kotły warzelne
45. Urządzenia ochronne przy maszynach i aparatach. Zabezpieczenia od wypadków, wywołanych ruchem części maszyn po wyłączeniu napędu
46. Urządzenia ochronne przy maszynach i aparatach. Urządzenia ochronne przy spinarkach
47. Urządzenia ochronne przy maszynach i aparatach. Urządzenia ochronne przy prasach hydraulicznych
48. Urządzenia ochronne przy maszynach i aparatach. Urządzenia ochronne przy walcach
49. Urządzenia ochronne przy maszynach i aparatach. Urządzenia ochronne przy maszynach do rozdrabniania lodu
50. Wytwórnie wód mineralnych i lemoniad
51. Wytwórnie konserw jarzynowo-owocowych (a)
52. Wytwórnie konserw jarzynowo-owocowych (b)
53. Wytwórnie makaronu oraz podobnych wyrobów z ciasta
54. Piekarnie. Wskazówki ogólne
55. Piekarnie. Maszyny i urządzenia
56. Fabryki kakao i czekolady. Wskazówki ogólne
57. Fabryki kakao i czekolady. Maszyny i urządzenia

SERIA IX: PRZEMYSŁ MINERALNY

58. Cegielnictwo. Roboty wstępne: oczyszczanie terenu i rumowanie
59. Cegielnictwo. Kopanie rumowia i gliny
60. Cegielnictwo. Transport taczkowy
61. Cegielnictwo. Transport konny i motorowy
62. Cegielnictwo. Wciągi i windy
63. Cegielnictwo. Maszyny do wstępnej przeróbki masy.

inż. Z. P.

WIADOMOŚCI BIEŻĄCE

Polska.

Dyrekcja jednej z poważniejszych hut szklanych krajowych wystąpiła ostatnio z inicjatywą uruchomienia w C. O. P. wielkiej fabryki szkła nietłukącego. Szkło to przeznaczone będzie do samochodów, kolei, szyb wystawowych itp. Inicjatywa ta spotkała się z przychylnym stanowiskiem 2 wielkich hut szybowych w Polsce, które wraz z hutą, która wystąpiła z inicjatywą utworzyły spółkę p. n. „Mikavit". Zakupiono już tereny w okolicach Sandomierza. Podkreślić należy, iż będzie to pierwsza tego rodzaju w Polsce huta szkła trwałego i nie będzie go trzeba przywozić z zagranicy. (Wg Gazety Handlowej VIII. 1938 r.).

* * *

W ostatnich dniach w Kamieniu pod Sandomierzem uruchomiona została fabryka wyrobów ceramicznych oraz wielka cegielnia, obliczona na produkcję 2 mil. cegieł rocznie. Nowa placówka przemysłowa uruchomiona została przy pomocy kapitałów miejscowych i ma wszelkie szanse rozwoju wobec doskonałego surowca, którego jest tam pod dostatkiem. (Wg Gazety Handlowej VIII. 1938 r.).

* * *

W związku z podanymi informacjami o odkryciu złóż naftowych na terenie C. O. P.-u, dowiadujemy się, iż od szeregu miesięcy czynione były w okolicach Solca i Buska w miejscowości Wójcza próbne wiercenia płytkie. W okolicach tych bowiem stwierdzone były wycieki ropy. Prowadzone prace, dopiero po ich zakończeniu, pozwolą ustalić czy i na jakiej głębokości w miejscowości tej znajdują się zapasy ropy.

Poza poszukiwaniami złóż ropy naftowej na obrzeżeniu Gór Świętokrzyskich, specjalnie w miejscowości Rakoszyce rozpoczęte zostały poszukiwania pokładów węglowych, których obecność w tej miejscowości zdaje się nie ulegać wątpliwości.

Teren C. O. P. jest obecnie przedmiotem wszechstronnych poszukiwań ze strony państwowej służby geologicznej i poza wymienionymi poszukiwaniami należy wymienić odkrycia, dokonane w szeregu miejscowościach, gdzie w wydobytych glinach odkryto szereg glinek, mogących być materiałem przy wyrobie aluminium. Obecnie prowadzone są próby nad ustaleniem wydajności nowoodkrytych glinek, celem umożliwienia przemysłowego ich spożytkowania. (Wg Gazety Handlowej VIII. 1938 r.).

* * *

Dnia 14 sierpnia br. odbyło się w Wilnie otwarcie Domu Wypoczynkowego dla Uczonych, Artystów i Literatów. *Red.*

* * *

Wg Gazety Handlowej mają powstać nowe zakłady dla produkcji kwasu siarkowego z krajowych surowców, w szczególności z gipsu. Prócz tego mają być prowadzone intensywne poszukiwania za złożami siarkonośnymi. *Red.*

* * *

Na posiedzeniu Rady Ministrów w dniu 22 lipca br. powzięta została uchwała o organizacji prac w zakresie polityki i gospodarki surowcowej. Wg tej uchwały sprawy polityki i gospodarki surowcowej należą do ministra przemysłu i handlu. W odniesieniu do surowców pochodzenia roślinnego i zwierzęcego ma on działać w porozumieniu z ministrem rolnictwa i reform rolnych. W celu wykonania tych zadań powstaje w Min. Przemysłu i Handlu biuro surowcowe. Przy biurze tym inni ministrowie będą mieć delegatów, a ponadto minister przemysłu i han-

dlu będzie w razie potrzeby powoływał komitety doradców i komisję fachowców. (Wg Gazety Handl. VII. 1938). *Red.*

Ze świata

Według British Sulphate or Ammonia Federation, Ltd. (London), wytwórczość światowego przemysłu azotowego wzrosła w 1936/37 r. o 8,4% w porównaniu z rokiem poprzednim. W porównaniu z najgorszym rokiem kryzysowym wzrost produkcji przedstawia się następująco (w tys. t N):

	1931/32	*1935/36*	*1936/37*
Siarczan amonowy			
syntetyczny	522	630	654
produkt uboczny	302	376	407
Azotniak	134	269	285
Saletra wapniowa	79	156	159
Inne związki azotu			
syntetyczne	348	724	843
produkty uboczne	30	46	40
Saletra chilijska	170	192	206
Razem	1 585	2 393	2 594

Na drodze syntezy związano w sumie 1 941 tys. t azotu. Ponieważ zdolność produkcyjna fabryk syntetycznych szacowana jest obecnie na 3 900 tys. t, więc stopień wykorzystania ich wynosi w dalszym ciągu zaledwie 50%.

Zużycie związków azotowych wyniosło 2 675 tys. t (azotu), z czego 2 344 przypada na rolnictwo. (Brennstoff - Ch. 19. W 16. 1938). *P.*

Anglia

Według danych National Sulphuric Acid Association produkcja H_2SO_4 (liczona na 70% H_2SO_4) wynosiła w Anglii w ciągu ostatnich 3 lat w tonach:

	kwas komorowy	*kwas kontaktowy*	*całkowita produkcja*
1935	987 600	353 000	1 340 600
1936	1 053 300	440 500	1 493 800
1937 (do 31. IX.)	911 000	347 000	1 258 000

Chemiker Zeitung 2. II. 1938 r. *Jm.*

Argentyna

Wg amerykańskich danych produkcja kwasu siarkowego w tym kraju przedstawia się następująco: Fabryki prywatne produkują 20 000 t H_2SO_4 (w przeliczeniu na 95%), fabryki państwowe produkują 20 000 t H_2SO_4 70%. Obecnie przewidywana jest rozbudowa tej gałęzi przemysłu. Jedna fabryka H_2SO_4 ma powstać z inicjatywy rządu (H_2SO_4 dla rafinerii ropy naftowej) a jedna z inicjatywy kapitałów prywatnych. *Red.*

Hiszpania

Rząd hiszpański wydał zakaz wywozu pirytów do Holandii. W 1937 r. na 362 000 t ogólnego przywozu z zagranicy sprowadziła Holandia z Hiszpanii 209 000 t. *Red.*

Indie Angielskie

Wobec tego, że gips stanowi jedyny surowiec siarkowy tego kraju, przeprowadzano badania nad fabrykacją siarki z tego surowca. Doprowadziły one do opracowania nowej metody przeróbki gipsu. Przez prażenie gipsu z boksytem do 1 000—1 250° cała siarka przechodzi w SO_3. Powstający przy tym glinian wapnia jest rozpuszczalny w wodzie. Z wodnego roztworu drogą hydrolizy uzyskuje się tlenek glinu. *Red.*

Niemcy

Kuratorium fundacji i „zu Zeitlers Studienhausstieftung" ustanowiło na posiedzeniu dnia 8 lutego 1938 r. 1 500 RM nagrody za eksperymentalne opracowanie metody otrzymywania kwasu fosforowego z ubogich, naturalnych fosforytów. Termin nadsyłania prac upływa 31 września 1939 r. Nagroda zastrzeżona tylko dla obywateli niemieckich. Temat podało Niemieckie Towarzystwo Chemiczne.

(Wg Angew. Chem., 19 III 1938 r.). *Jm.*

Norwegia

W Oestre Moland odkryto nowe złoża siarkonośne. Badania szczegółowe są w toku. *Red.*

Palestyna

W początkowych trzech miesiącach roku bieżącego wywóz siarki wyniósł 383 t wobec 462 t za cały rok ubiegły. *Red.*

Stany Zjednoczone A. P.

Wg danych Bureau of Mines produkcja siarki wzrosła w 1937 r. do 2,74 mil. wobec 1,97 mil. t w 1936 r. W Texas podniosła się produkcja z 1,72 do 2,39 mil. t, w Louisiana z 288 100 do 342 200 t a w Kalifornii i Utah z 4 900 do 7 100 t. *Red.*

Z. S. R. R.

Fabryka nad Newą otrzymuje 420 t H_2SO_4 dziennie (zdolność produkcyjna 500 t dziennie). *Red.*

* * *

„Industria" podaje, że sowiecki przemysł kwasu siarkowego nie mógł w ostatnich czasach pokryć zapotrzebowania na ten produkt z powodu niedostatecznego zaopatrzenia w piryty. Zakładom „Glawchimprom" np. w maju br. dostarczono 74 500 t pirytów zamiast 107 000 t. *Red.*

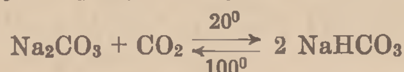
PRZEGLĄD LITERATURY

OCZYSZCZANIE GAZÓW WG METODY I. G. „ALKAZID“ I OTRZYMYWANIE SIARKI WG METODY I. G. „CLAUS“ (ULEPSZONEJ). *Dr Bähr, Leunawerk. Die Chemische Fabrik. 11. nr 23/24. str. 283—293. 1938.*

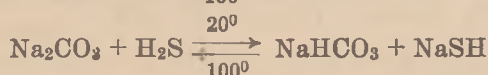
Treść: Sposób alkaliczny (soda i potaż) — Sposób „Girdler“ — Sposób „Alkazid“. Reasume.

Problem usuwania zanieczyszczeń kwaśnych z gazów koksowniczych, drzewnych, wodnych itp. jest ciągle aktualny. Autor omawia genezę sposobu „Alkazid“ opracowanego przez I. G. Przypomina, że gazy te jak H_2S CO_2 i HCN mają charakter kwaśny. Przeto używa się do ich absorbcji zasad z których można je z powrotem na gorąco regenerować i uzyskiwać odpadkowe gazy służące jako materiał do dalszej przeróbki np. H_2S na siarkę.

Pierwsza metoda z tej dziedziny, zastosowana w przemyśle polega na stosowaniu roztworów Na_2CO_3 i K_2CO_3. W myśl reakcji:



$$Na_2CO_3 + CO_2 \underset{100^0}{\overset{20^0}{\rightleftarrows}} 2\ NaHCO_3$$

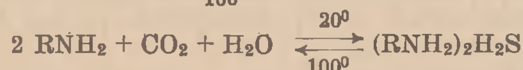


$$Na_2CO_3 + H_2S \underset{100^0}{\overset{20^0}{\rightleftarrows}} NaHCO_3 + NaSH$$

Następne ulepszenie to stosowanie fosforanu trójsodowego. Po tym zastosowano w przemyśle szereg zasad organicznych jak jedno, dwu i trój etanoalaminy, oraz dwuaminopropanolu. W tzw. metodzie „Girdler“. Wg reakcyj



$$2\ RNH_2 + H_2S \underset{100^0}{\overset{20^0}{\rightleftarrows}} (RNH_2)_2H_2CO_3$$



$$2\ RNH_2 + CO_2 + H_2O \underset{100^0}{\overset{20^0}{\rightleftarrows}} (RNH_2)_2H_2S$$

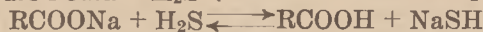
Ze względu na pewną lotność tych związków i duży koszt — metoda ta stanowiąca duży postęp w tej dziedzinie — poza Ameryką nie przyjęła się.

Metoda Alkazid. Dalszym postępem na tej drodze jest metoda „Alkazid“, która polega na zastosowaniu roztworów silnych zasad z słabymi nielotnymi organicznymi kwasami jak aminosulfokwasy, aminokarbokwasy, fenole i ich pochodne. (Zastosowano sole sodowe tych kwasów).

Reakcje mają biegnąć



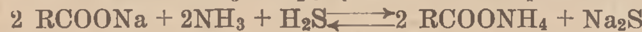
$$2\ RCOONa + H_2S \rightleftarrows 2\ RCOOH + Na_2S$$



$$RCOONa + H_2S \rightleftarrows RCOOH + NaSH$$



$$RCOONa + NH_3 + H_2S \rightleftarrows RCOONH_4 + NaSH$$



$$2\ RCOONa + 2NH_3 + H_2S \rightleftarrows 2\ RCOONH_4 + Na_2S$$

Poza nielotnością substancji organicznej uzyskano jeszcze cały szereg usprawnień, o których niżej.

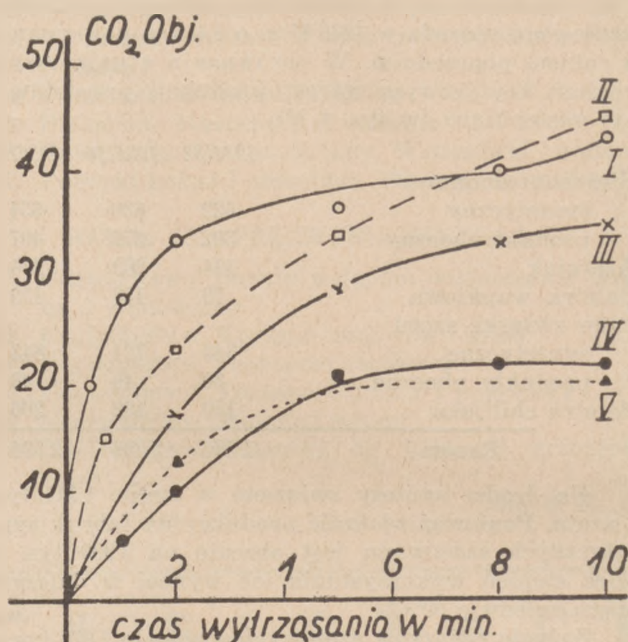
Oprócz CO_2 i H_2S istnieje cały szereg innych zanieczyszczeń w gazach. To, oraz potrzeba selektywnego rozdzielenia CO_2 od H_2S zmusiły do opracowania trzech ługów Alkazid, a to:

1. *Alkazid* „M“„ który stanowi mieszaninę soli sodowych lub potasowych aminokarbokwasów. Służy on do absorbcji CO_2 lub H_2S osobno lub razem;

2. Alkazid „Dik“, który służy do wydzielania H_2S z gazów zawierających CO_2. Składa się on podobnie jak „M“ z soli aminokarbokwasów;

3. W wypadku gdy ma się do czynienia z gazami bardzo zanieczyszczonymi a chodzi o selektywne usunięcie H_2S to wtedy należy użyć ługu Alkazid „S“, który składa się z fenolanów i ich pochodnych.

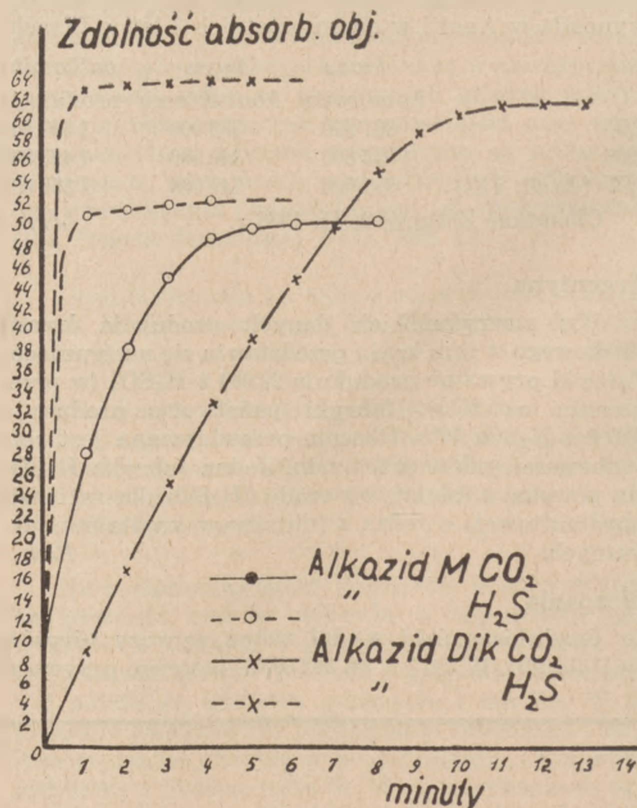
Badania wykazały jak na rys. 1. zdolności absorbcyjne różnych ługów.



I Alkazid„ M“, II Roztw. 50% Trójetanolaminy, III Roztw. 30% K_2CO_3, IV Roztw. 22% K_3PO_4, V Roztw. 10% Na_2CO_3.

Rys. 1.

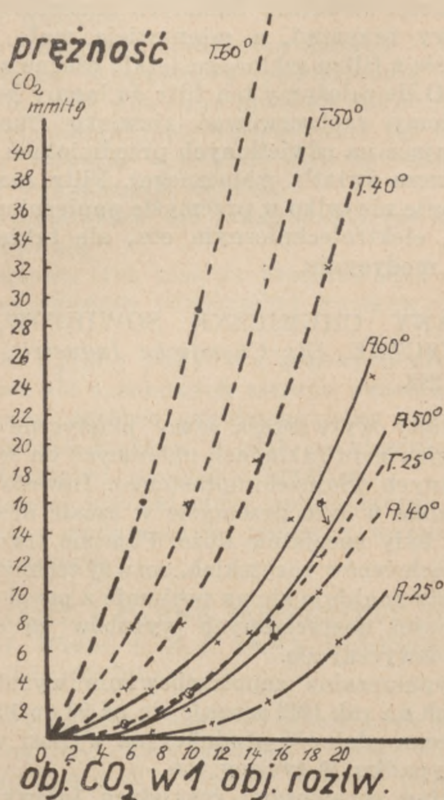
Zdolność obsorpcyjna różnych ługów.



Rys. 2.

Selektywna absorpcja H_2S i CO_2 w ługach Alkazid „M“ i Alkazid „Dik“.

Zdolność selektywnej absorbcji ilustruje rys. 2., który zupełnie wyraźnie przedstawia szybką dla H_2S (Alk. „Dik") absorbcję aż do nasycenia, a natomiast powolną dla CO_2. Z tym łączy się pewna zasada dla konstrukcji wież absorbcyjnych, które dla H_2S muszą być niskie, a dla CO_2 wysokie, a to ze względu na czas zetknięcia gazów z absorbentem. Wpływ temperatury w praktyce. Jeżeli pracuje się na absorbcję H_2S to temperatura jak najniższa, a na CO_2 odwrotnie.



T. = 50% roztw. Trójetanolaminy. A = 35% roztw. Alkazid „M".

Rys. 3.

Ciśnienia parcjalne CO_2 w zależności od temperatury i zawartości CO_2.

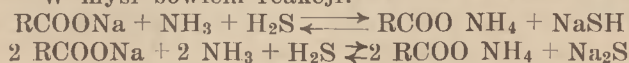
Rys. 3. podaje prężność par CO_2 nad roztworami — 35% roztworem Alkazid „M" i 50% trójetyalaminy.

Regeneracja ługów odbywa się przez wygotowanie roztworów w temperaturze 105°.

Rys. 4. podaje szybkość wydzielania się CO_2 w zależności od czasu, oraz wpływ dodatków np. szkła, aluminium itp.

W wielu wypadkach gazy surowe oprócz H_2S, CO_2 zawierają cały szereg zanieczyszczeń jak merkaptany, COS itp. Wtedy używa się ługu Alkazid „Dik", gdy mamy zanieczyszczenia inne jak smoła, fenole itp. to albo czyści się gazy przed wejściem na wieżę albo używa się ługu „S". Można też równocześnie usuwać obok H_2S też NH_3 tak częste w gazach koksowniczych, drzewnym, węglowym itp.

W myśl bowiem reakcji:

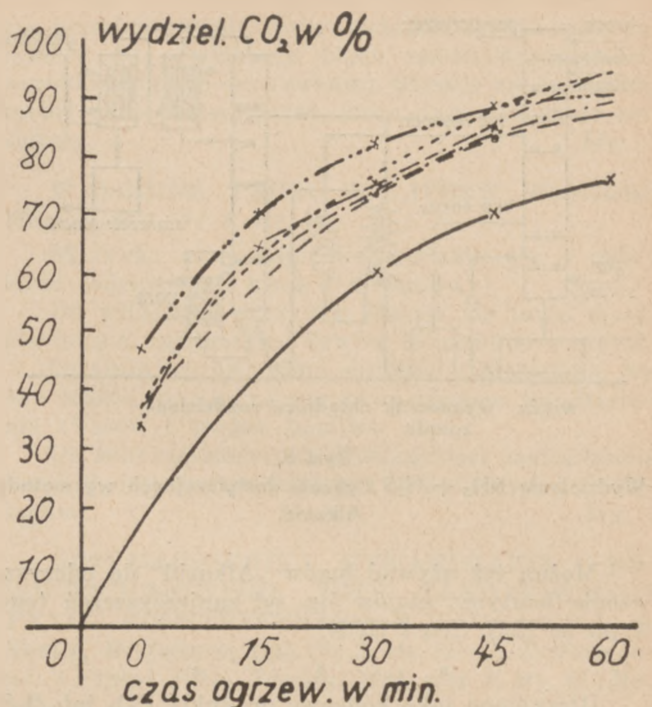


$$RCOONa + NH_3 + H_2S \rightleftarrows RCOO\,NH_4 + NaSH$$

$$2\,RCOONa + 2\,NH_3 + H_2S \rightleftarrows 2\,RCOO\,NH_4 + Na_2S$$

* * *

Z kolei autor przechodzi do opisu technicznego zastosowania i podaje schematy przeróbcze.



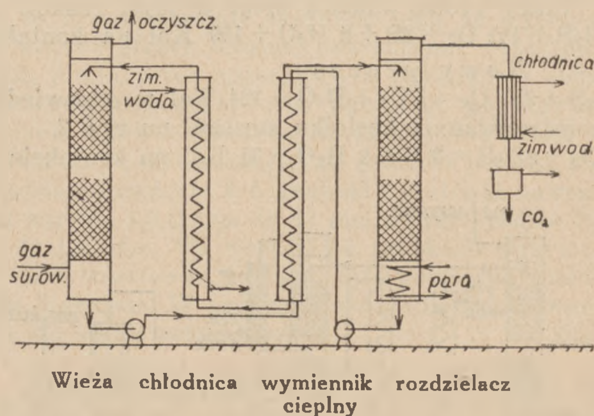
—— bez dodatków, —.—0,5 —.—0,8 ——.——1,2 pierścieni szklanych, —...—... 0,8 pierścienie aluminiowe, ... 0,8 pierścienie ceramiczne.

Rys. 4.

Regeneracja nasyconego ługu „Alkazid".

Rys. 5. podaje urządzenia do czyszczenia gazów od CO_2 lub H_2S.

Wieża absorbcyjna zraszana ługiem, który po wysyceniu idzie przez wymienniki ciepła do rozdzielacza ogrzewanego parą pośrednią. Gazy przez chłodnicę odchodzą, a ług zregenerowany nawraca z powrotem na wieże.



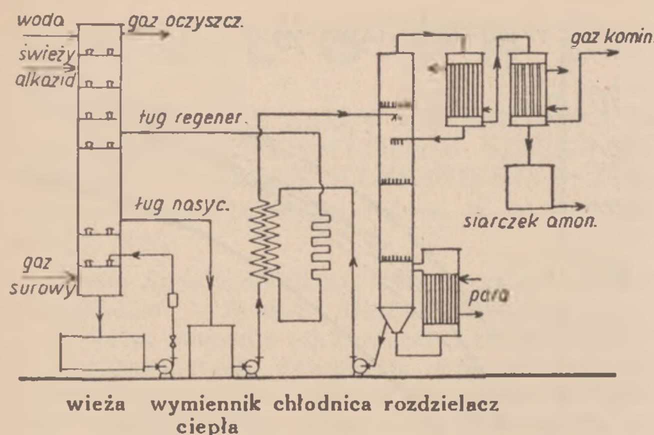
Wieża chłodnica wymiennik cieplny rozdzielacz

Rys. 5.

Urządzenie Alkazid do czyszczenia gazów od CO_2.

W wypadku, gdy potrzeba zastosowania selektywnej absorpcji stosuje się warunki i ługi o których już była mowa wyżej.

Rys. 6. podaje schemat urządzenia do czyszczenia gazów zawierających $NH_3 + H_2S$ z równoczesnym otrzymywaniem siarczku amonowego. Pracuje się tutaj na nieco skomplikowanej kolumnie, która pozwala przy użyciu odpowiedniego ługu „S" na pracę w obecności fenoli, ksylenoli, mazi itp. jako końcowy produkt otrzymuje się ług zawierający siarczek amonu.



Rys. 6.
Wydzielanie $NH_3 + H_2S$ z gazów destylacyjnych wg metody Alkazid.

Można też używać ługów „Alkazid" do odczyszczenia benzyny, olejów itp. od zanieczyszczeń tego typu co H_2S, CO_2 i HCN.

* * *

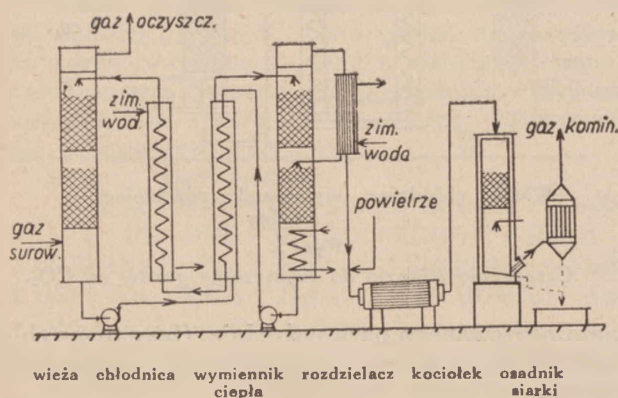
Otrzymane jako końcowe produkty CO_2 lub H_2S przerabia się dalej. CO_2 puszcza się w powietrze, albo służy do otrzymywania węglanu amonu, sodu lub tp.

H_2S spala się albo na siarkę, albo na SO_2. Autor podaje przejście z siarkowodoru i amoniaku do siarczanu amonu i siarki, które jednak ustępują bardzo ciekawie ulepszonemu procesowi Claus'a. Wadą tego procesu była jego duża egzotermiczność i skutkiem tego potrzeba odprowadzenia ciepła. Obecnie proces ten rozłożono na dwa.

Stary proces Claus'a biegł w myśl reakcji
$3H_2S + 1^1/_2\, O_2 = 3S + 3\, H_2O + 159$ Kal na kontakcie

Nowy proces

$H_2S + 1^1/_2\, O_2 = SO_2 + H_2O + 124$ Kal w odpowiednio skonstruowanym kociołku szczegół na rys. 7.
$SO_2 + 2H_2S = 3\, S + 2\, H_2O + 35$ Kal na kontakcie.



Rys. 7.
Urządzenie do oczyszczania gazów i otrzymania siarki z H_2S.

Tego rodzaju rozwiązanie którego szczegóły widać na schemacie (rys. 7) pozwoliły na przerobienie 200 — 300 razy większych ilości H_2S/godz. jak poprzednio.

Obecnie w Niemczech czyści się wg metody „Alkazid" 4 miliony m³ gazu/dziennie oraz otrzymuje się 30 000 t siarki rocznie, co stanowi połowę niemieckiej produkcji siarki. *S. S.*

NOWY, PROSTY ŚRODEK POMOCNICZY DO BADANIA MATERIAŁÓW. *Fr. H. W. Loewe, Wochenblatt f. Papierfabrikation, 1938, Nr 17, str. 366.*

Przefiltrowane, ultrafioletowe promienie o długości 380 mikronów wywołują zjawiska fluorescencji. Zjawisko to znane jest od dawna, a obecnie wykorzystano je do badania różnych materiałów. Analityczna lampa kwarcowa zaopatrzona w filtr specjalny pozwala na określenie czystości, dobroci oraz nierównomierności struktury badanych materiałów.

Nowy przyrząd, a mianowicie mała nasadka, składa się z filtru szklanego (szkło czarne z tlenkiem niklu). O ile założymy ten filtr do lampy kwarcowej, to możemy zaobserwować zjawisko fluorescencji, występujące na oświetlonych przedmiotach (filtr nie przepuszcza światła widocznego). Filtr znajduje zastosowanie nie tylko w przemyśle papierniczym, tekstylnym, elektrotechnicznym etc., ale także w fotografii i medycynie. *Lig.*

PLANY CHEMICZNE SOWIETÓW. MASY PLASTYCZNE. *Die Chemische Industrie, 1938, Nr 12, Str. 262.*

Sowiety wytwarzają masy plastyczne przeważnie w dziewięciu zakładach należących do trustu mas plastycznych (Sojuzchimplastmas). Inwestycje przeprowadzone w tym przemyśle w czasie drugiej pięciolatki były specjalnie duże. Pomimo tego, według opinii fachowców rosyjskich, rozwój techniczny tego przemysłu znajduje się na poziomie z przed 6—7 laty.

Własności dostarczanych wyrobów są określane jako nadzwyczaj złe.

Przypuszczalne zapotrzebowanie wyrobów plastycznych na rok 1942 szacuje się na 90 do 100 tysięcy ton. Obecna zdolność produkcyjna wynosi w najlepszym wypadku 30 tysięcy ton.

Według sprawozdań rosyjskich fabryki dostarczyły w roku ubiegłym tylko 16—19 tysięcy ton. W najbliższych latach mają być uruchomione nowe zakłady, między innymi fabryka sztucznych żywic winylowych. Jako materiał wyjściowy ma być użyty chlorek winylu i winyloacetylen. Chlorek winylu będzie otrzymywany z gazów pochodzących z procesów krakowania (przez etylen i chlorek etylenu) winyloacetylen — łącznie z syntezą kwasu octowego. *Lig.*

FABRYKACJA GUZIKÓW Z MATERIAŁÓW SZTUCZNYCH.

Guziki z materiałów sztucznych otrzymuje się za pomocą dwóch różnych sposobów fabrykacji. Pierwsza metoda stosuje jako produkt wyjściowy masę w postaci proszku, druga — płyty lub pręty odlewane względnie prasowane.

1. W pierwszym wypadku używa się pras hydraulicznych do wstępnego prasowania proszków.

Niejednokrotnie formy do prasowania zaopatrzone są w rdzenie, które umożliwiają dziurkowanie guzików. Ponieważ osadzanie rdzeni w gotowych formach jest niedogodne, ostatnio wytłacza się je odrazu przy wyrabianiu form.

Do napełniania form stosuje się tabletki, co umożliwia dokładne odmierzanie potrzebnego materiału.

Otrzymane tym sposobem surowe krążki poddaje się dalszej obróbce, a mianowicie:

1. z krawędzi guzików usuwa się zadziory (graty) powstałe przy prasowaniu,

2. wykańcza się otwory (wygładzanie, usuwanie wewnętrznych zadziorów),

3. przeprowadza się polerowanie.

Do wymienionych operacji używa się obecnie specjalnych automatycznych maszyn.

1. Automatyczna obrabiarka krawędzi. Maszyna usuwa wszelkie zewnętrzne nierówności (graty) i przeprowadza jednocześnie wstępne polerowanie krawędzi guzików.

2. Automatyczna obrabiarka dziurek — maszyna ta wygładza wewnętrzną powierzchnię dziurek. W wypadku gdy wewnątrz otworów znajdują się zadziory uniemożliwiające zastosowanie tej maszyny, używamy wówczas specjalnej automatycznej wiertarki do wykańczania dziurek.

3. Automatyczne lub półautomatyczne maszyny do polerowania.

Za pomocą tych maszyn przeprowadza się ostateczne polerowanie powierzchni guzików oraz ich krawędzi.

II. Do wyrobu guzików z gotowych płyt i prętów używa się specjalnych maszyn stosowanych od dawna przy obróbce sztucznego rogu (galalitu).

Wycinanie krążków z płyt uskutecznia się na półautomatycznej wycinarce krążków.

Do dalszej obróbki służy automatyczna tokarka do guzików, wydajność tej maszyny wynosi 45 guzików na minutę. *Lig.*

LAKIERY I FARBY POKOSTOWE DLA METALU. *H. Weise. T. Z. f. prakt. Metallbearbeitung. 1938, Nr 7/8, str. 323.*

Lakiery na podstawie żywic sztucznych wykazują w porównaniu do farb olejnych większą wydajność, gdyż posiadają o 20% większą zdolność powlekania; poza tym są twardsze i bardziej odporne na wodę i wpływy atmosferyczne (trwałość większa ok. 30%). Elastyczność powłoki taka jak przy farbach olejnych. Farbę rozprowadza się za pomocą pędzla, rzadziej za pomocą natryskiwania. Czas schnięcia farb olejnych wynosi 24—48 godz., farb żywicznych — 4—6 godzin. Jako zaprawy używa się tlenków ołowiu lub żelaza, po czym powleka się dwukrotnie farbą kryjącą. We wszystkich wypadkach stosuje się środek wiążący w postaci oleju lub żywic sztucznych (np. glyptalowych).

Lakiery celulozowe znajdują też szerokie zastosowanie, odznaczają się dużą twardością, schną bardzo szybko. Lakierujemy przez natryskiwanie pod ciśnieniem. Trwalsze i odporniejsze na wpływy atmosferyczne są lakiery celulozowo-żywiczne (żywice sztuczne, alkydal.).

Ostatnio zastosowano lakiery benzylo-celulozowe, odporne na temperaturę, działanie kwasów i ługów. Odznaczają się poza tym elastycznością i dobrym połyskiem.

Bezsprzecznie najbardziej trwałymi są lakiery glinowo-brązowe. Jako środka wiążącego używa się oleju lnianego, lakieru celulozowego lub żywic sztucznych (alkydowych, winylowych itp.).

Lakiery odznaczają się dużą wydajnością (1 kg na 15—35 m² powierzchni), są odporne na działanie ciepła, wrażliwe są natomiast na ługi (Al).

Lakierujemy przez natryskiwanie, malowanie itp. Zanurzanie nie jest wskazane, tak samo jak dłuższe przechowywanie farby. Ostatnio zastosowano te lakiery do powlekania blach czarnych; (zamiast ocynkowania lub ocynowania). Stosuje się specjalne metody (np. walcowania), które dają doskonałe rezultaty. *Lig.*

WIOSENNE TARGI W LIPSKU. *Plastische Massen, 1937, Nr 3, str. 74.*

Skrzynki akumulatorowe wyrabia się z celuloidu (odporny na kwas i niełamliwy).

Do większych skrzynek stosuje się tanie masy plastyczne, zawierające żywice bitumiczne i azbest.

Ostatnio wprowadzono skrzynki z Mipolamu. Są one lekkie, przeźroczyste, odporne na działanie kwasów i trudno łamliwe.

Do krat rozdzielczych (Trenngitter) zastosowano Trolitul, odporny na działanie wody i kwasów (także ługów). *Lig.*

PRZYŚPIESZENIE UTWARDZANIA POWIERZCHNIOWEGO PRZY ZASTOSOWANIU PRĄDU ELEKTRYCZNEGO. *N. T. Gucow i I. A. Sumin, Mietałłurg, 1937, Nr 4, str. 55—57. Zreferowane: z Przegl. Piśm. Zagran., 1938, zesz. 5, str. 19 (Metalurg).*

Ogrzewano cylindry o 15 mm średnicy i 30 mm wysokości z żelaza Armco i stali węglowej o 0,18% C w mieszaninie składającej się z 63% węgla drzewnego, 20% złamków elektrodowych i 17% węglanu baru, przepuszczając także prąd elektryczny (2—10 A), przechodzący przez tę mieszaninę i próbkę. Porównując głębokości utwardzonej nawęglonej warstewki próbki otrzymanej, gdy prąd nie przepływał i gdy prąd przepływał okazało się, że w tym ostatnim wypadku warstewka ta jest znacznie grubsza. Dzieje się to przypuszczalnie skutkiem tego, że występują dodatkowe efekty cieplne, powodowane przechodzeniem prądu przez mieszaninę o stosunkowo dużym oporze elektrycznym oraz skutkiem powstawania małych łuków elektrycznych między cząstkami tej mieszaniny przylegającymi do próbki a próbką. Przy prądzie o natężeniu 4 A grubość warstewki nawęglonej wzrosła z 0,45 mm do 0,7 mm a przy prądzie 10 A aż do 1,10 mm. We wszystkich próbkach otrzymano grubszą warstewkę, gdy stal była połączona z dodatnim biegunem .W próbkach nie stwierdzono tworzenia się siatki cementytowej. *Lig.*

NOWA METODA NITOWANIA.*Weltblick, 1938, Nr 4. Zreferow.: z czasop. „Technik“, 1938, zesz. 6, str. 183.*

Zakłady Heinkel - Flugzeugwerke - Rostock opracowały nową metodę nitowania, która polega na następującej zasadzie: w główce normalnego nitu znajduje się mały nabój wybuchowy, który eksploduje przy temperaturze podgrzania główki do 130° i zastępuje w ten sposób młot. Tworzywo musi wykazywać ciągliwość co najmniej 15%. Metoda ta znajduje szczególnie zastosowanie przy reparacjach i przy wykonywaniu zbiorników. Wytrzymałość tych nitów dochodzi do 85% wytrzymałości nitów normalnych. *Lig.*

NARZĘDZIA PORUSZANE ZA POMOCĄ EKSPLOZJI. *A. H. Oldham. Army Ordnance, 1938, Nr 108, str. 361—366.*

Autor omawia zagadnienia związane z pomysłami dążącymi do wykorzystania energii materiałów

wybuchowych do wykonywania pożytecznej pracy. Przytoczono cały szereg patentów z tej dziedziny. Pomysły dotyczą różnego rodzaju maszyn i narzędzi poruszanych za pomocą energii wywołanej wybuchem ładunku zawierającego materiał wybuchowy. *Lig.*

NAPĘD MIESZADEŁ W PRZEMYŚLE. *A. E. G. V. D. I., 1938, tom 87, Nr 17, str. 33 ogł.*

Opis nowoczesnych mieszadeł napędzanych motorkami elektrycznymi, produkowanych przez A. E. G. Mieszadła te nadają się zarówno dla celów laboratoryjnych jak i ruchowych. Jednym z ciekawszych jest mieszadło, w którym wał wraz z motorkiem można ustawić w najrozmaitszych pozycjach, uzyskując różne kierunki mieszania. *Lig.*

KWAS FOSFOROWY DLA OCHRONY PRZED RDZĄ. *Deutsche Bauwelt, 1938, Nr z 12-go stycznia. Zreferow.: z Przegl. Budowlanego, 1938, zesz. 5, str. 280.*

Straty w żelazie na skutek korozji wynoszą ok. 40% rocznej produkcji. Środki przeciwrdzewne są bardzo liczne i polegają na specjalnym uszlachetnieniu materiału lub na zastosowaniu najrozmaitszych powłok metalicznych i niemetalicznych. W ostatnich latach poczyniono korzystne doświadczenia z kwasem fosforowym, który, jak wiadomo, reaguje z żelazem następująco:



$$Fe + 2H_3PO_4 = FeH_4\ (PO_4)_2 + H_2$$

Kwas fosforowy może również rozpuszczać tlenki żelaza. Obie reakcje występują przy odrdzewianiu żelaza, ale wydzielający się wodór nie atakuje w tym stopniu żelaza, jak to miało miejsce do tej pory przy stosowaniu kwasów solnego i siarkowego. W szczególności nadaje się kwas fosforowy do ochrony żelaza przed rdzą; żelazo powleka się nierozpuszczalną warstwą fosforanu po odczyszczeniu powierzchni do czystego metalu. Powłoka ta jest dobrym podkładem dla lakierów itd. I. G. Farben opracowały specjalną metodę tzw. „Atramentverfahren", która nadaje się specjalnie do budownictwa. *Lig.*

OCHRONA BUDOWLI PRZED KWASAMI I ŁUGAMI. *Bauwelt, 1938, Nr 18, str. 402. Zreferow.: z Przegl. Budowlanego, 1938, zesz. 5, str. 280.*

Znane zakłady niemieckie Siemens i Halske nabyły dużego doświadczenia w zakresie ochrony budowli przed działaniem kwasów i ługów. Zanotować należy następujące wskazówki: 1) Podłoże pod posadzkę winno posiadać spadek najmniej 1:100. 2) Na posadzkę daje się następujące warstwy izolacyjne: beton, zagruntowanie rzadkim asfaltem, lepnik asfaltowy, juta nasycona, powłoka asfaltowa 5—8 mm. 3) W pomieszczeniu, gdzie na posadzkę może się wylać gorący płyn żrący daje się beton, zagruntowanie, lepnik, jutę nasyconą, powłokę asfaltową, lepnik, płyty klinkierowe. 4) Kanały odpływowe wykłada się płytami klinkierowymi w kształcie korytek, przez co unika się spoin poziomych. *Lig.*

Książki nadesłane.

J. Harabaszewski: JĘDRZEJ ŚNIADECKI. — *Książnica — Atlas. Lwów — Warszawa. Str. 95. Zł 2.40.*

Rzecz pod powyższym tytułem poświęcona jest praojcu polskiego piśmiennictwa chemicznego, który pierwszy odważył się głosić oficjalnie naukę chemii w mowie ojczystej, a ukazuje się w setną rocznicę śmierci Jędrzeja Śniadeckiego.

Autor ograniczył swe zadanie do przedstawienia działalności Śniadeckiego, jako chemika; sylwetkę naszego chemika naszkicował na tle z grubsza zarysowanego obrazu rewolucji chemicznej dokonanej przez Lavoisiera, twórcę nowoczesnej chemii ilościowej.

Książeczkę swą autor przeznacza przede wszystkim dla starszej młodzieży, dla przyszłych miłośników chemii ojczystej, jednak i dojrzały miłośnik kultury ojczystej, a specjalnie chemii, znajdzie w niej sporo nieznanego sobie, a ciekawego materiału.

PRZEGLĄD NOWOŚCI ZAGRANICZNYCH

P. ARTHUR, O. M. SMITH — **Semi-micro qualitative analysis.** 198 str. 12 sh.

O. AUWERS — **Magnetische und elektrische Eigenschaften des Eisens und seiner Legierungen.** 889 str. 628 rys. 112 RM.

K. C. BAILEY — **The retardation of chemical reactions.** 487 str. 8.00 $.

A. J. BERRY — **Qualitative inorganic analysis.** 155 str. 2.00 $.

K. BRANDENBURGER — **Im Zeitalter der Kunststoffe.** 100 str. 72 rys. 3.60 RM.

J. N. BRONSTED — **Physical Chemistry.** 304 str. 5.00 $.

Chemie der Deuteriumverbindungen. 98 str. 16 rys. 35 tabl. 4 RM.

Congrès international des mines, de la métallurgie et de la géologie appliquée. VII-e session. Paris 20—26 octobre 1935. Section métallurgie. Tom. I. 476 str. 90 fr. Tom II. 340 str. 48 fr.

K. DREWS — **Die technischen Ammoniumsalze.** 200 str. 8 rys. 13.80 RM.

J. DUPONCHELLE — **Manuel pratique de fonderie.** 302 str. 213 rys. II wyd. Brosz. 28 fr, opr. 36 fr.

C. ELLIS — **The chemistry of petroleum derivatives.** Tom II. 1 464 str. £ 5.

E. I. FISCHER — **Plastische Massen.** 8.50 RM.

C. F. FLINT — **The chemistry and technology of rubber latex.** 715 str. 42 sh.

R. G. J. FRASER — **Molecular beams.** 70 str. 1.25 $

H. GILMAN — **Organic chemistry; an advanced treatise.** Tom I. 857. str. 7.50 $.

V. GRIGNARD, G. DUPONT, R. LOCQUIN — **Traité de chimie organique.** Tom VIII. 1 256 str. Brosz. 335 fr, opr. 375 fr.

W. JEUNEHOMME — **Calcul des équilibres physico-chimiques à l'aide des données de la spectroscopie.** 92 str. 4 rys. 14 tabl. 20 fr.

C. M. JONES — **Chemical calculations.** 95 str. 1.25 $.

E. N. KLEINGARD — **Lubricating greases. Their manufacture and use.** 873 str. 3.15 £.

P. KRUSCH — **Molybdän, Monazit, Mesothorium.** 87 str. 8 rys. 6 RM.

A. KURTENACKER — **Analytische Chemie der Sauerstoffsäuren des Schwefels.** 216 str. 8 rys. 18 RM.

R. LAFONT — **La publicité pharmaceutique. Comment lancer une spécialité ou développer sa vente.** 426 str. 47.50 fr.

G. E. F. LUNDELL, J. I. HOFFMAN — **Outlines of methods of chemical analysis.** 250 str. 15 sh.

H. MEYER — **Synthese der Kohlenstoffverbindungen.** I część: Offene Ketten und Isocyclen. 720 str. 135 RM.

A. A. MORTON — **Laboratory technique in organic chemistry.** 261 str. 121 rys. 15 sh.

J. B. NIEDERL — **Micromethods of quantitative organic elementary analysis.** 271 str. 3.00 $.

R. E. OESPER — **Newer methods of volumetric analysis.** 268 str. 3.75 $.

Organic chemistry. 2 tomy. 1 890 str. 37 sh 6.

I. H. PAGE — **Chemistry of the brain.** 460 str. 7.50 $

W. ROMAN — **Descriptive und physikalische Chemie der Eiweisskörper.** 68 str. 9.60 RM.

H. SAINTE - CLAIRE DEVILLE, HEROULT, BUSSY, GAY - LUSSAC, THÉNARD — **Les métaux légers. Aluminium, glucinium, magnésium, métaux alcalins.** 168 str. Wyd. luks. 70 fr. Brosz. 21 fr.

E. N. SIMONS, E. GREGORY — **The structure of steel, simply, explained.** 115 str. 3 sh 6.

H. P. STARCK — **Principles of organic chemistry.** 664 str. 12 sh 6.

H. STÄGER — **Betriebserfahrungen mit Mineralölen unter besonderer Berücksichtigung der Alterungsvorgänge.** 39 str. 4 Sch.

STEINMANN — **Schwelung von Steinkohlen mit Spülgasen.** 7.50 RM.

F. R. STORRIE — **Notes on qualitative organic analysis.** 68 str. 3 sh 6.

G. THANHEISER, J. HEYES — **Die unmittelbare photoelektrische Bestimmung von Mangan und Chrom in Stählen.** 10 str. 2.25 RM.

G. E.WATTS, C. CHEW — **An intermediate course of volumetric analysis** 224 str. 3 sh 6.

J. H. WOLFENDEN — **Numerical problems in advanced physical chemistry** 227 str. 7 sh 6.

NOTATKI BIBLIOGRAFICZNE

FIZYKO - CHEMIA.

Kinetyka koagulacji koloidów.
K. Jabłczyński, Roczniki Chemii, 18. *45—68 (1938).*

O dokładności oznaczania stężenia roztworu tiosłarczanu, sporządzonego w mieszaninie rozpuszczalników wodno - niewodnych.
L. Filipczyk, Roczniki Chemii, 18. *139—144 (1938).*

O strukturze krystalicznej czarnego, zasadowego chlorku rtęciawego. — $2HgO . HgCl_2$.
S. Gawrych, Roczniki Chemii, 18. *107—111 (1938).*

O szybkości reakcji: $CH_2BrCOO^- + S_2O_3^{--}$ $CH_2S_2O_3COO^{--} + Br^-$ w mieszaninach rozpuszczalników wodno - niewodnych.
L. Filipczyk, Roczniki Chemii, 18. *117—119 (1938).*

Próba oznaczenia zawartości radu w meteorycie łowickim.
J. Cichocki, Archiwum Mineralogiczne, 14. *69—74 (1938).*

Współczesne metody badań budowy jądra atomowego i sztucznej promieniotwórczości.
J. Zimowski, Przyroda i Technika, 17. *277—283 (1938).*
Opis aparatów służących do badania zjawisk promieniowania i przemian jądrowych: licznika Geigera - Müllera i komory Wilsona

PRZEMYSŁ NIEORGANICZNY.

Aktualne kierunki przerobu niskoprocentowych fosforytów.
S. Lipczyński, Przemysł Chemiczny, 22. *138—143 (1938).*

Dwutlenek węgla a elementy betonowe.
S. Tarnowski, Przegląd Budowlany, 10. *322—324 (1938).*

METALURGIA, HUTNICTWO I KOROZJA.

Kontrola wytwarzania na hucie.
M. Kowalewski, Hutnik, 10. *367—378 (1938).*

Korozja i ochrona metali w lotnictwie.
M. Śmiałowski, Życie Techniczne, 14. *239—243 (1938).*

Laboratorium badawcze na usługach praktyki.
A. Farnik, Hutnik, 10. *378—390 (1938).*
Współpraca laboratorium z działami produkcyjnymi. Załatwianie reklamacji. Współpraca z działem sprzedaży. Dorady specjalne u klijentów.

Nagrzewanie powietrza w hutach w rekuperatorach stalowych.
A. Schack, Hutnik, 10. *313—320 (1938).*

Pobieranie prób i odbiór tworzyw hutniczych.
W. Sławiński, Hutnik, 10. *390—397 (1938).*

Porównanie niektórych metod badań zanieczyszczeń w stali i ich znaczenie.
J. Machalski, Czasopismo Techniczne, 56. *180—188, 197—203 (1938).*
Opis metody szwedzkiej badania zanieczyszczeń niemetalicznych w stali i porównanie jej z innymi metodami tych badań.

Wpływ pierwotnej budowy wlewka na własności stali przerobionej na gorąco.
K. Kornfeld, Hutnik, 10. *320—329 (1938).*

GAZOWNICTWO I KOKSOWNICTWO.

Projekt gazyfikacji Polski gazem ziemnym.
J. Malecki, J. Wójcicki, Cz. Świerczewski, Sprawozdania i Prace Polskiego Komitetu Energetycznego, 12. *4—10. (1938).*
Zarys gospodarki polskimi zasobami gazu ziemnego z uwzględnieniem kosztów gazociągów.

Urządzenia chłodnicze w gazowniach.
J. Czaplicka, Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 18. *96—103. (1938).*
Przyczyny stosowania urządzeń chłodniczych w gazowniach, przykłady takich urządzeń. Obszerny opis takich urządzeń chłodniczych wg patentu Lenza w Hamborn, Alsdorf i Mainz (Niemcy).

W sprawie inwestycji energetycznych, opartych na gazie ziemnym.
J. Wójcicki, Sprawozdania i Prace Polskiego Komitetu Energetycznego, 12. *1—3. (1938).*
Budowa elektrowni na gazie ziemnym. Ilość energii otrzymnej z terenów gazowych. Rejony zużytkowania gazu ziemnego. Wspóldziałanie gazyfikacji i elektryfikacji.

Obecny stan i widoki rozwoju koksownictwa w Polsce.
Z. Warczewski, Hutnik, 10. *405—409 (1938).*

INŻYNIERIA CHEMICZNA I CHEMIA GOSPODARCZA.

O wartości technicznej rur stalowych.
M. T. Huber, W. I. 1. *Nr 5 (1938).*

Rozwiązanie kartelu drożdżowego.
R. P., Polska Gospodarcza 19. *1 121—1 124 (1938).*

Rozwój konstrukcji parowników dla układów chłodniczych.
S. Wein, Czasopismo Techniczne, 56. *167—174, 188—192 (1938).*

Zasady polityki tłuszczowej na rok 1938.
W. N., Polska Gospodarcza, 19. *1 180—1 181 (1938).*

POŻARNICTWO.

Materiały wybuchowe. Charakterystyka i niebezpieczeństwo pożarowo - wybuchowe.
M. Lewicki, Przegląd Pożarniczy, 24. *197—200 (1938).*

TECHNOLOGIA ORGANICZNA OGÓLNA.

Budowa chemiczna fermentów.
W. Mozołowski, Wszechświat, Nr 5, 131—137 (1938).

Chemia węglopochodnych na usługach lotnictwa.
B. Giziński, Życie Techniczne, 14. *229—230 (1938).*

Cyjanek kwasu α - fenylocynchoninowego.
T. Lipiec, Roczniki Chemii, 18. *161—162 (1938).*

O działaniu chlorku sulfurylu na tlenek chinoliniowy.
B. Bobrański, Roczniki Chemii, 18. *112—116 (1938).*

O katalitycznym uwodornieniu czwartorzędnych soli amoniowych.
O. Achmatowicz, K. Lindenfeld, Roczniki Chemii, 18. *75—87 (1938).*

O kilku produktach kondensacji pochodnych fenylometylopirazolonu z aldehydami aromatycznymi.
J. Janicka, C. Hiszpańska, Roczniki Chemii, 18. *158—160 (1938).*

O kondensacji kwasu pirogronowego z aminami i aldehydami aromatycznymi IV.
C. Leśkiewiczówna, S. Weil, Roczniki Chemii, 18. *174—175 (1938).*

O nitrowaniu fenylo - nitrometanu i o nowym izomerze trójnitrotoluenów.
T. Urbański, J. Giedroyć, Roczniki Chemii, 18. *125—130 (1938).*

O powstawaniu 3,5 - dwujodo - 2/4-/- oksypirydyny z dwuchlorowcopochodnych pirydyny.
Z. Rodewald, Roczniki Chemii, 18. *96—102 (1938).*

O produktach chlorowania β - metylonaftalenu.
O. Achmatowicz, K. Lindenfeld, Roczniki Chemii, 18. *69—74 (1938).*

Pewne własności wodnych roztworów ksantogenianu sodowego.
L. Filipczyk, Roczniki Chemii, 18. *103—106 (1938).*
Mętnienie wskutek zawartości miedzi i cyny w wodzie destylowanej.

Próby syntezy pochodnej metylenodwuchinazolonu.
A. Kassur, S.Weil, Roczniki Chemii, 18. *163—169 (1938).*

Przyczynek do poznania kondensacji fenylometylopirazolonu z aldehydami aromatycznymi.
W. Dmowska, S. Weil, Roczniki Chemii, 18. *170—173 (1938).*

TECHNOLOGIA ORGANICZNA OGÓLNA.

O niejednorodności różnych gatunków celulozy.
H. Lachs, J. Kronman, J. Wajs, Przemysł Chemiczny, 22. *156—171 (1938).*

Studia nad liczbą zmydlania.
K. Ihnatowicz, Przemysł Chemiczny, 22. *179—186 (1938).*

Synteza dwuferuloilo - α, β - etanu (homologu kurkuminy).
W. Lampe, J. Świderski, Roczniki Chemii, 18. *120—124 (1938).*

Syntezy połączeń typu 2,4 - dwuaryloaminochinolin. II.
K. Dziewoński, W. Dymek, Roczniki Chemii, 18. *145—157 (1938).*

Uszlachetnianie zdyskwalifikowanych rektyfikatów I gatunku.
J. Krzyżanowski, Przemysł Chemiczny, 22. *171—179 (1938).*

TECHNOLOGIA NAFTY I MATERIAŁÓW PĘDNYCH.

Nowe kryteria oceny olejów cylindrowych.
F. Chierer, Przemysł Naftowy, 13, 383—385 (1938).

Oleje syntetyczne otrzymane z węglowodorów nienasyconych.
E. Pilatowa, Przemysł Naftowy, 13. 381—382 (1938).
Komunikat z prac Laboratorium Technologii Nafty P. L. nad polimeryzacją lekkich węglowodorów olefinowych.

Paliwa lotnicze.
R. Oswald, Życie Techniczne, 14. 230—238 (1938).

TECHNOLOGIA SUROWCÓW ROŚLINNYCH I ZWIERZĘCYCH.

Alkaloidy widłaka babimoru. (Lycopodium clavatum L.).
O. Achmatowicz, W. Uzięblo, Roczniki Chemii, 18. 88—95 (1938).

Badania nad barwnikiem czerwonej kapusty. (Brassica oleracea) III.
I. Chmielewska, I. Smardzewska, J. Kulesza, Roczniki Chemii, 18. 174—175 (1938).

Melas i jego zużycie.
R. Majchrzak, Przemysł Rolny, 4. 127—131 (1938).

RÓŻNE.

Co kosztuje kilometr przewozu samochodem ciężarowym.
K. Podhorski, Poradnik Mleczarski i Jajczarski, 4. 328—330 (1938).

Polska bibliografia chemiczna.
J. Wiertelak, Roczniki Chemii, 18. 131—138 (1938).
Druki objęte rocznikiem IX. Urzędowego Wykazu Druków wydanych w Rzeczypospolitej Polskiej w roku 1936.

Polska bibliografia chemiczna. II.
J. Wiertelak, Roczniki Chemii, 18. 185—193 (1938).
Druki objęte rocznikiem X. Urzędowego Wykazu Druków wydanych w Rzeczypospolitej Polskiej w roku 1937.

Samowystarczalność gospodarcza a zagadnienie wynalazczości.
W. Hein, Technik, 11. 202—205 (1938).

KSIĄŻKI.

Hutnictwo żelazne.
Polski Słownik Techniczny, Zeszyt IV. str. 132. Cena 3.— zł.
Odbiór wytworów. Laboratoria. Gospodarka ruchu.

ZJAZDY I WYSTAWY

Siarka na tegorocznym Zjeździe V. D. Ch. w Bayreuth.

W dniach od 7—11 czerwca br. odbył się w Bayreuth zjazd chemicznej grupy zawodowej narodowo - socjalistycznego związku techniki niemieckiej, połączony z walnym zebraniem i zjazdem Związku Chemików Niemieckich (V. D. Ch.).

Sam zjazd będzie przedmiotem osobnej recenzji w najbliższym numerze „Przeglądu".

Na tym miejscu pragnę jedynie w związku z treścią bieżącego zeszytu „Przeglądu" podnieść o ile w referatach wspomnianego Zjazdu znalazł uwzględnienie problem siarki i jej związków.

Zagadnieniu temu były poświęcone trzy referaty, a to: Dra G. Lorenzen z Bochum pt.: „Oczyszczanie gazów ze szczególnym uwzględnieniem odsiarkowania i odzyskania siarki".

Dra J. Barwasser pt.: „Otrzymywanie SO_2 przez prażenie siarczków" i tegoż prelegenta „Przeróbka SO_2 na kwas siarkowy". (Krótkie streszczenie powyższych referatów znaleźć można w Angewandte Chemie 51, str. 394—395—399, zeszyt 26, z 2. 6. 1938).

Pierwszy referat poza częścią ogólną w części poświęconej siarce stanowił doskonały przegląd nowszych metod w dziedzinie wyzyskania siarki z gazów, wraz z oceną które z tych metod weszły w praktykę.

Zasługuje na uwagę zdanie prelegenta, że w przyszłości siarka uzyskana z wszystkich gazów surowcowych może w zupełności pokryć niemieckie zapotrzebowanie.

Dla Czytelników „Przeglądu Chemicznego" streszczenie powyższego referatu nie stanowiłoby nowości, z uwagi na artykuły inż. Bojanowskiego („Przegląd Chemiczny r. 1937, str. 400 oraz nr bieżący) to też ograniczę się jedynie do podania kilku ciekawych zapodań prelegenta na temat, które z metod wprowadzają się w Niemczech i zdaniem prelegenta mają przyszłość.

Wprowadza się w dalszym ciągu w praktyce system łączenia odsiarkowywania metodą suchą i mokrą, przy czym ta ostatnia stanowi drugi stopień.

Przy suchej metodzie pracującej na masie złożonej z tlenków żelaza wieże wprowadzają się w miejsce skrzyń, a sama masa dostarczana jest przez fmę Gastechnik G. m. b. H. w postaci kul, z których siarkę uzyskuje się przez ekstrakcję.

Duży postęp widzimy w dalszym ciągu w metodach mokrych.

Zasadniczo przegląd i ocena metod pokrywa się z cytowanymi artykułami inż. Bojanowskiego.

System Thylox (amoniakalny roztwór pięcio-tioarsenianu) obok systemu Staatsminen-Otto (żelazocjanki) wprowadzają się nadal w praktyce.

Próbna instalacja Wiktoria (Hüls) pracująca tzw. „Katasulferfahren" prowadzącym wprost do siarczanu amonowego idzie już od dwu lat (opis vide Chem. Fabrik XI. str. 10, 1938 r.).

Z metod pracujących przy pomocy roztworów alkalicznych czyni postępy i rozszerza się metoda Petit'a (K_2CO_3); dalszym postępem w tej dziedzinie jest praca organicznymi cieczami w amerykańskiej metodzie Girbotol i w tzw. Alkazid-Verfahren pocho-

dzącej od I. G., przy czym na szczególną uwagę zasługuje selektywne wzgl. równoczesne wymywanie H_2S obok CO_2 wzgl. $NH_3 + H_2S$ (vide osobna recenzja o tej metodzie i artykuł oryginalny w Chem. Fabrik XI. str. 283. 1938).

Jako ciekawe uzupełnienie tych informacyj o usuwaniu siarki z gazów, wspomnieć tu wypada zapodanie prelegenta Wilke'go, który w referacie o otrzymywaniu i oczyszczaniu gazów wyjściowych przy syntezie benzyny zapodał, że siarkę organiczną usuwa się w zakładach produkujących syntetyczną benzynę przez katalityczną przemianę do H_2S i następną jego absorbcję.

Referat dra Barwasser o otrzymywaniu gazów siarkowych przez prażenie siarczków stanowił wartościowy przegląd surowców (zasługuje na uwagę podkreślenie czym raz większej roli siarczków innych metali poza żelazem) i aparatury.

Wreszcie trzeci referat o przeróbce dwutlenku siarki na kwas siarkowy tegoż prelegenta utrzymany był na bardzo popularnym poziomie i nie zasługiwał na specjalną uwagę. *(j. ż.)*

* * *

W dniach od 8—17 września br. odbędzie się w Warszawie Międzynarodowy Kongres Odlewniczy. Zgłoszenie uczestnictwa nadesłać należy najpóźniej do dnia 15 sierpnia do Sekretariatu Głównego Międzynarodowego Kongresu (Warszawa, ul. Polna 3. Zakład Odlewnictwa). *Red.*

KOMUNIKATY

Ze Związku Inżynierów Chemików

Z Zarządu Głównego

W końcu grudnia br. ukaże się Kalendarz Chemiczny na rok 1939/40, wydany staraniem Okręgu Warszawskiego Związku Inżynierów Chemików R. P. Podział i układ treści Kalendarza wydanego w 1937 r. zostanie w nowym wydaniu zachowany, natomiast objętość na skutek rozszerzenia poszczególnych działów będzie powiększona prawie dwukrotnie. Kalendarz Chemiczny 1939/40 będzie zawierał około 400 ston treści podzielonej na 8 działów, a mianowicie:

Dział I: daje informacje o organizacjach, instytucjach i szkolnictwie chemicznym w Polsce.

Dział II: objętości 90 stron zawierać będzie około 100 tablic i danych liczbowych z dziedziny matematyki i własności związków chemicznych oraz podstawowe prawa fizykochemiczne.

Dział III: na około 90 stronach podaje nazwy, wzory, ciężary cząsteczkowe i własności około 700 związków nieorganicznych i około 600 związków organicznych. Ponadto w dziale tym będą zestawienia własności najważniejszych witamin, hormonów i alkaloidów.

Dział IV: poświęcony chemii analitycznej zawierać będzie na 60 stronicach najważniejsze dane, dotyczące analizy wagowej, objętościowej, tablice wskaźników itp., obszerną bibliografię chemii analitycznej i opis norm chemicznych polskich oraz wyciągi z najważniejszych norm.

Dział V: dział ten będzie próbą zwięzłego zestawienia na około 100 stronach najważniejszych danych liczbowych, dotyczących materiałoznawstwa części maszyn i aparatów chemicznych oraz inżynierii chemicznej. Dział ten zawierać będzie około 80 szkiców aparatury chemicznej.

Dział VI: objętości około 20 stron będzie zestawieniem prawa przemysłowego, ze specjalnym uwzględnieniem produkcji chemicznej zaktualizowanym do ostatniej chwili.

Dział VII: zawierać ma na około 20 stronach możliwie całkowity spis czasopism chemicznych polskich i zagranicznych, znajdujących się w 8-miu największych bibliotekach polskich.

Dział VIII: zawierać będzie szereg praktycznych przepisów i informacji niezbędnych dla każdego chemika pracującego w przemyśle i handlu.

Cena Kalendarza Chemicznego 1939/40 wynosić będzie około zł 5.—.

Z Okręgu Śląskiego

Zarząd Z. I. Ch. R. P. Okręgu Śląskiego zawiadamia, że Sekretariat Związku mieści się obecnie w Katowicach, przy ul. Wojewódzkiej 38 m. 8, III p., godziny urzędowe 19—19.30 w dnie powszednie. Pod powyższym adresem prosimy przesyłać wszelką korespondencję dotyczącą spraw Z. I. Ch. Okręg Śląski.

Od Redakcji

Problem siarki w Polsce był już na naszych łamach poruszany w r. 1937 w artykułach:

1. „Przeróbka langbeinitu na siarczan potasu, tlenek magnezu i siarkę" *Inż. Wojciech Olpiński.* 1. 225—229. 1937.
2. „Siarka rodzima w Polsce" *Dr Inż. Andrzej Bolewski.* 1. 21—25. 1937.
3. „Siarka z gazów koksowniczych" *Inż. Szymon Bojanowski.* 1. 400—403. 1937.
4. „Wydzielenie siarki" *Jason Svarônos.* rec. W. O. 1. 86. 1937.

i w r. 1938:

1. „Oczyszczania gazu od siarkowodoru na drodze suchej" *Inż. Bohdan Kalinowski.* 2. 448—450. 1938.
2. „Odzyskanie siarki z gazów prażalnych". *M. P. Appleby.* rec. T. St. 2. 183—184. 1938.
3. „Pożary w młynach i składach siarki" *Dr Schubert.* rec. Lig. 2. 223. 1938.

* * *

Niniejszym zawiadamiamy naszych PT. Współpracowników i Czytelników, że Komisja Odznaczeń Krajowej Wystawy Lotniczej we Lwowie, przyznała nam honorową plakietę bronzową wraz z dyplomem w uznaniu działalności prasowej dla rozwoju lotnictwa.

Wydawca: Związek Inżynierów Chemików R. P. Redaktor odp.: Prof. Dr Tadeusz Kuczyński
Sekretarz Redakcji: Inż. Stefan Szybalski.

Redakcja i Administracja: Lwów, Politechnika. Telefon 204-51.

Odbito w Drukarni Urzędniczej we Lwowie, ul. Zielona 7. Telefon 291-07.